ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1878.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ ET BERTHELOT,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1878

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LA QUERCITE,

PAR M. L. PRUNIER.

INTRODUCTION.

Braconnot, en 1849, faisant l'analyse des glands de chêne ([1]), parvint à isoler, au milieu de plusieurs autres substances (il en cite une quinzaine), une petite quantité d'un principe nettement cristallisé dont il reconnut la nature sucrée et les propriétés les plus saillantes.

C'est ainsi que ces *cristaux grenus,* comme il les appelle dans son Mémoire, inaltérables à l'air, durs, insolubles dans l'alcool, se dissolvent dans 8 parties d'eau environ.

Braconnot observa encore que la substance en question fond sans se décomposer, et qu'en brusquant l'action de la chaleur elle se charbonne et brûle sans laisser de résidu.

Il constata enfin que ce sucre n'est pas fermentescible en présence de la levûre de bière et qu'il ne fournit pas d'acide mucique quand on le traite par l'acide nitrique.

De cette étude encore incomplète il crut pouvoir conclure que la substance sucrée n'était autre chose que la lactine ou sucre de lait.

([1]) BRACONNOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 392 et suiv.; 1849.

En 1851, M. Dessaignes reprit la question, la compléta et fut conduit à l'envisager sous un jour tout nouveau ([1]).

Il commence par reprendre et vérifier les expériences de son prédécesseur, mais il en précise les détails.

Le point de fusion est fixé à + 225° ;

Le sucre de glands, qui ne perd rien de son poids à + 210°, dégage à + 235° des vapeurs qui se condensent en un sublimé cristallin. Au delà la décomposition commence; mais à cette température on peut encore, en reprenant par l'eau, retrouver le corps cristallisé avec toutes ses propriétés primitives.

L'action de l'acide nitrique seul fournit de l'acide oxalique sans mélange d'acide mucique ; mais, si l'on ajoute à l'acide nitrique de l'acide sulfurique concentré, il se produit un composé nitré, détonant et comparé de suite à la nitromannite par l'auteur de la découverte, qui donne en même temps les caractères au moyen desquels toute confusion entre les deux corps ([2]) est rendue impossible.

M. Dessaignes décrit également une combinaison avec l'acide sulfurique, ou acide sulfoconjugué, dont le sel de chaux est incristallisable.

En outre, il constate que le sucre de glands peut être chauffé avec la potasse caustique sans se colorer ni se caraméliser ;

Qu'il ne réduit ni l'acétate de cuivre, ni même le sulfate de cuivre additionné de potasse; qu'il n'est pas précipité par l'acétate basique de plomb, mais bien quand on y ajoute de l'ammoniaque.

Enfin il en fait l'analyse, établit sa composition centé-

([1]) Dessaignes, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 103; 1852.

([2]) Dans un second Mémoire (*Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 462), M. Dessaignes est revenu sur ce composé nitré et fait connaître les résultats de sa réduction par le sulfhydrate d'ammoniaque.

simale, et l'engage dans une combinaison barytique qu'il dose également, ce qui le conduit à admettre en premier lieu pour la combinaison barytique la formule

$$C^{12}H^{12}O^{10}\ BaO,\ 2HO,$$

et pour le sucre lui-même $C^{12}H^{12}O^{10}$.

C'est donc, comme le dit M. Dessaignes, la composition de la mannite *moins les éléments de l'eau*. La nouvelle espèce chimique ainsi nettement caractérisée et séparée des espèces voisines, M. Dessaignes, avec l'assentiment de M. Braconnot, lui a donné le nom de *quercite*.

La quercite était donc découverte, plusieurs de ses propriétés et de ses caractères reconnus et décrits; mais un point capital restait à établir : la fonction chimique du nouveau corps.

C'est à M. Berthelot (¹), qui venait de publier sur la mannite une étude magistrale, qu'on doit la découverte de la fonction de la quercite.

C'est un alcool polyatomique, ainsi que l'a établi ce maître éminent, qui a fait connaître des éthers stéarique, benzoïque et tartrique de cet alcool, c'est-à-dire les premières combinaisons avec les acides organiques.

Il a depuis précisé ce caractère en regardant la quercite comme un alcool pentatomique, dans son *Traité élémentaire de Chimie organique*, p. 306; 1872.

C'est également M. Berthelot qui a reconnu que la quercite est dextrogyre, et mesuré pour la première fois son pouvoir rotatoire.

Enfin de Senarmont (²), en 1857, a déterminé ou calculé

(¹) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 452; 1855. — *Sur les combinaisons des matières sucrées avec les acides* [*mannite, dulcite, pinite quercite, érythrite, etc.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVII, p. 297; 1856)].

(²) DE SENARMONT, cité par Rammelsberg : *Die neuesten Forschungen in der krist. Chemie*, p. 224; 1857.

les angles de la quercite, en a déduit ses axes et défini le système cristallin auquel elle appartient.

Elle fait partie du cinquième système ou clinorhombique, comme l'acide tartrique, le sucre de canne, etc.

Depuis cette époque jusqu'à ces derniers temps, l'histoire chimique de ce corps n'a pas fait de progrès sensibles et l'on ne trouve guère à citer sur ce sujet que les expériences de M. Scheibler [1], relatives au dédoublement de l'acide sulfoconjugué de la quercite. Dans cette réaction prend naissance une substance sucrée encore peu étudiée par l'auteur, qui la suppose différente de la quercite et identique avec la mannite ou la dulcite.

Tel était l'état de la question quand j'ai commencé, sur l'instigation de M. Berthelot, à m'occuper de la quercite [2].

Je ne veux pas laisser échapper l'occasion de prier mon savant Maître de recevoir l'hommage de ma sincère reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner, pour le soin qu'il a pris de me guider dans mes études de Chimie, ainsi que pour ses précieux conseils au cours du présent travail.

L'exposé des résultats consignés dans ce Mémoire a été divisé de la manière suivante :

Dans la *première Partie* je décris la préparation de la quercite, ses propriétés physiques, ainsi que l'action de la chaleur et celle de la potasse fondante sur ce corps.

La *deuxième Partie* comprend l'étude des éthers propre-

---

[1] SCHEIBLER, *Deutsche chemische Gesellsch.*, t. V, p. 845 ; 1872.

[2] Depuis cette époque des recherches sur le même sujet ont été entreprises en Allemagne par M. Homann, qui a étudié principalement les composés acétiques. Comme les résultats auxquels ce chimiste est arrivé, sans connaître mes expériences, sont en quelque sorte venus confirmer ceux que j'avais annoncés déjà, je renvoie ce qui concerne cette question au Chap. I de la seconde Partie, où l'on traite des combinaisons acétiques.

ment dits de la quercite, formés au moyen des acides acétique, butyrique, chlorhydrique.

La *troisième Partie* traite des dérivés obtenus par les acides bromhydrique et iodhydrique.

Elle se termine par le Résumé et les Conclusions générales.

PREMIÈRE PARTIE.

Cette première Partie se subdivise en quatre Chapitres :

Chapitre I. — Préparation de la quercite. — On trouvera, annexés à ce Chapitre, les détails qui concernent les combinaisons salines de la quercite, ainsi que ce qui a trait à la présence d'un organisme vivant, voisin des champignons, et qui paraît remplir vis-à-vis de la quercite le rôle d'un ferment.

Chapitre II. — Propriétés physiques. — Forme cristalline. — Pouvoir rotatoire. — Densité.

Chapitre III. — Action de la chaleur.

Chapitre IV. — Action de la potasse caustique.

CHAPITRE PREMIER.

PRÉPARATION DE LA QUERCITE.

La quercite peut s'obtenir par deux procédés distincts : 1° celui de Braconnot ; 2° au moyen de l'acétate de plomb.

1. Une première méthode, qui n'est autre que celle de Braconnot avec quelques modifications de détail, consiste à traiter les glands mondés de leur écorce, et réduits en poudre grossière, par de l'eau froide jusqu'à épuisement des produits solubles.

On évite ainsi de dissoudre la plus grande partie des matières amylacées, ce qui ne manquerait pas d'avoir lieu si l'on opérait à chaud.

Le liquide obtenu est légèrement coloré en jaune brun, sa saveur est sucrée et astringente; il est trouble, mais s'éclaircit par le repos en laissant déposer de l'amidon.

L'épuisement des glands par l'eau nécessitant l'emploi d'une grande quantité de liquide, on commence par chasser la plus grande partie de l'eau par l'évaporation à basse température ou mieux dans le vide, puis on ajoute de la levûre et l'on fait fermenter la liqueur pour détruire tous les sucres proprement dits.

Quand la fermentation a cessé, on filtre et l'on porte à l'ébullition après addition d'une quantité de chaux éteinte suffisante pour précipiter le tannin, la substance azotée, ainsi que la petite quantité d'amidon entrée en dissolution.

On filtre de nouveau et l'on évapore en consistance d'extrait. La matière se fonce et se colore. On la traite par le noir animal, et l'on reprend par l'alcool faible qui sépare les sels calcaires et dissout la quercite qui cristallise par refroidissement.

Cette quercite n'est pas pure : elle retient avec opiniâtreté des sels alcalins, notamment le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, avec lesquels elle fournit des combinaisons cristallisables et aussi du sulfate de chaux.

Plusieurs de ces composés cristallisent, et quelques-uns même présentent à fort peu de chose près les angles de la quercite. Ces combinaisons sont en partie détruites par l'eau et l'alcool, en sorte que par des cristallisations successives on sépare les sels métalliques qui forment (avec de petites quantités de quercite entraînée) une solution visqueuse.

Toutes ces combinaisons, notamment celles où dominent les chlorures, sont solubles dans l'eau et aussi dans l'alcool faible. Il est facile dès lors de prévoir que par ce procédé on laisse échapper une grande quantité de quercite.

Il s'établit dans ces circonstances une série d'équilibres,

variables suivant la proportion des sels métalliques, en sorte que la quercite obtenue par une première cristallisation représente le produit d'un de ces équilibres ultimes pour lequel il se sépare un corps contenant beaucoup de quercite et peu de sels étrangers.

Quand on en est là, le mieux est d'engager la quercite dans une combinaison éthérée avec un acide pour l'obtenir pure par saponification ultérieure.

La quercite ordinaire, en effet, même reprise deux ou trois fois dans l'alcool faible, et présentant très-sensiblement les angles de la quercite pure, contient encore $\frac{1}{50}$ environ de résidu fixe. (La moyenne de plus de dix observations donne de $\frac{1}{49}$ à $\frac{1}{51}$.)

Le mode de purification qui m'a paru le plus avantageux consiste à dissoudre la quercite impure dans de l'acide chlorhydrique étendu qui s'empare de la chaux et des substances terreuses.

Cet acide n'agit pas sensiblement sur la quercite, qui cristallise pure par simple évaporation au bain-marie.

On voit combien ce procédé est laborieux, délicat et, en somme, peu fructueux, car il ne fournit guère en quercite que 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 1000 du poids des glands employés.

Il offre, en outre, des difficultés pratiques dont on pourra juger par les quelques détails qui vont suivre.

Dans le courant de l'évaporation, on constate l'odeur de l'acide butyrique.

Le butyrate de chaux gêne beaucoup la cristallisation de la quercite, et, pour s'en débarrasser, il est bon de faire bouillir en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. L'acide butyrique distille, et, en répétant les additions d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et les distillations, on peut se débarrasser de la majeure partie de l'acide butyrique, mais il en reste toujours.

Pour retirer des eaux mères incristallisables de la quercite de nouvelles quantités de ce produit, il convient de

neutraliser et de terminer l'opération en soumettant à la dialyse le liquide brun incristallisable. Il passe surtout des butyrates, acétates et chlorures alcalins ou alcalino-terreux et la plus grande partie de la quercite reste en dernier lieu, en sorte qu'il est encore possible d'en retirer une nouvelle cristallisation qu'on purifie ensuite.

Dans une première série d'expériences, cette préparation de la quercite a été effectuée sur 1500 kilogrammes environ de glands, épuisés au moyen de 10 000 litres d'eau froide à peu près. Le liquide a été ensuite concentré dans le vide au-dessous de 40 degrés, de manière à obtenir environ 100 litres de produit, où se trouvait concentrée la quercite.

Ces opérations, comme on le voit, sont impossibles à pratiquer dans les laboratoires ordinaires sur de pareilles quantités. Et je me plais à déclarer ici que c'est grâce à la complaisance de M. Dorvault et au concours précieux de son chef de laboratoire, M. Fr. Wurtz, que l'outillage de la Pharmacie centrale de France a été mis à ma disposition et m'a permis de surmonter ces premières difficultés de la préparation de la quercite.

Préparation au moyen de l'acétate basique de plomb.

2. D'autre part, 8 hectolitres environ, épuisés par l'eau froide et rapprochés dans le vide, ainsi qu'il vient d'être dit, ont été soumis à un traitement différent du précédent, qui permet d'en abréger singulièrement la durée, tout en fournissant un produit au moins aussi pur et blanc du premier coup.

Ce procédé est fondé sur la propriété que possède l'acétate basique de plomb de précipiter la majeure partie des substances étrangères (chlorures, sulfates, carbonates, matière amylacée, etc.) qui se rencontrent dans l'extrait préparé par l'eau froide et évaporé dans le vide.

La quercite, au contraire, demeure en dissolution, et de plus la liqueur est complétement décolorée; en conséquence, après la fermentation, on ajoute un léger excès d'extrait de Saturne, on filtre, on précipite, par l'acide carbonique ou l'acide sulfurique étendu, la majeure partie du plomb; on filtre, on traite par l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus.

Le liquide évaporé au bain-marie donne la quercite blanche du premier coup, sans qu'il soit besoin de recourir au noir animal.

On fait cristalliser de nouveau dans l'alcool faible. Ce procédé, beaucoup plus commode, plus rapide que l'autre, me paraît préférable en ce que la quercite est retirée blanche dès la première cristallisation. On évite tout au moins les pertes dues à l'emploi du noir animal.

Les eaux mères qui ne cristallisent plus peuvent encore fournir de petites quantités de quercite en traitant par l'acide chlorhydrique étendu, distillant pour chasser les composés volatils (acides acétique, butyrique, etc.), puis décantant à chaud pour se débarrasser du chlorure de sodium en excès. La liqueur chlorhydrique contient la presque totalité de la quercite. Il faut seulement éviter de chauffer trop longtemps.

En dernier lieu, on soumet les résidus à la dialyse comme dans le premier procédé.

On purifie comme toujours le produit par une recristallisation dans l'acide chlorhydrique étendu, qui débarrasse la quercite des dernières portions minérales qu'elle entraîne toujours avec elle dans les premières cristallisations.

Combinaisons salines.

3. La préparation de la quercite est entravée, comme on le voit, par les combinaisons nombreuses qu'elle forme avec différents sels.

De ces combinaisons, les unes sont liquides, incristalli-

sables, et c'est par la dialyse qu'on peut encore en extraire de petites quantités de quercite; mais plusieurs sont solides ou cristallisées et de celles-là nous dirons maintenant quelques mots.

Avec le chlorure de potassium, la quercite forme une combinaison définie, cristallisée, dont les angles ont été mesurés et reconnus différents de ceux de la quercite. On la rencontre dans les dernières cristallisations des eaux mères de la quercite. Dans la plupart des cas, on y trouve, en même temps que le chlorure de potassium, des quantités appréciables de chlorure de calcium.

De simples lavages à l'alcool faible dédoublent le produit en un composé calcaire insoluble et en un composé quercito-potassique, dont, par des traitements alternatifs à l'eau et à l'alcool, on parvient à extraire une grande quantité de chlorure de potassium cubique.

Les combinaisons avec le chlorure de sodium et surtout le chlorure de calcium paraissent incristallisables. Il est fort difficile de les isoler.

L'acide chlorhydrique, lors de la purification, retient dans l'eau mère la plupart des chlorures métalliques, les composés déliquescents, etc., dont on élimine ultérieurement la plus grande partie par une dialyse consécutive.

L'action de l'acide chlorhydrique, envisagé comme dissolvant, m'a permis de constater la formation, dans une solution concentrée de quercite impure dans l'acide chlorhydrique, de cristaux très-nets, en octaèdres bien isolés, légèrement opaques.

Ces cristaux, à l'analyse, fournissent une bien petite quantité de matière organique, la presque totalité étant du chlorure de potassium.

Les angles de ces cristaux se rapprochent beaucoup de ceux de la quercite, chacune des deux pyramides de l'octaèdre représentant le pointement à quatre faces formé par les faces e^1 et m (*voir*, p. 20, *Prop. physiques*),

signalé à propos de la forme hémiédrique de la quercite.

Ce seraient donc des molécules de chlorure cimentées par une gangue quercitique à laquelle serait due la forme générale, à la manière des cristaux de Fontainebleau, dans lesquels des grains de silice enchâssés dans le carbonate de chaux présentent la forme et les angles de ce dernier.

Il y aurait de plus ici un phénomène d'hémitropie qui conduit à l'octaèdre.

On peut, si je ne me trompe, rapprocher ces observations de celles de M. Violette sur le sucre de canne ([1]) combiné au chlorure de potassium.

Le sulfate de chaux se combine aussi avec la quercite et en proportions variables.

L'une des combinaisons les plus fréquentes, ou pour mieux dire celle qu'on a observée le plus ordinairement, à cause de sa faible solubilité relative dans l'alcool faible, c'est la combinaison

$$C^{12}H^{12}O^{10}, CaO, SO^3,$$

avec 1 ou 2 équivalents d'eau.

A froid, 2HO demeurent fixés; à + 100°, il y a seulement HO. Cette combinaison reste fréquemment comme résidu des lavages à l'alcool faible sous forme de concrétions mamelonnées blanches, perdant à + 100° leur eau d'hydratation.

La formule ci-dessus résulte des analyses suivantes effectuées sur cette substance à la température ordinaire, puis à 100 degrés :

I.	Matière employée...........	0,228
	Eau........................	0,093
	Acide carbonique...........	0,245

II. *Résidu fixe par calcination*, au creuset de platine 23 à 25 pour 100, ce qui correspond à 8,2 ou 8,4 de chaux.

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 485.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{12}O^{10}CaO\,SO^3+HO$, en centièmes.
C....	29,38	29,46
H....	4,85	4,9
Ca ...	8,4	8,3

Le corps examiné ne contient ni chlore ni potassium.

Pour en retirer la quercite, il suffit de reprendre par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, le sulfate de chaux se sépare en houppes soyeuses, et la quercite cristallise.

Tout porte à croire que cette combinaison de la quercite avec le sulfate de chaux n'est autre que le sel calcaire à acide organique considéré par Braconnot comme un citrate de chaux.

En effet, si on le traite par l'acide sulfurique, on élimine du sulfate de chaux et il reste un sel calcaire incristallisable, ainsi que l'avait dit Braconnot; mais c'est une quercito-sulfate et non un citrate.

Cette combinaison de quercite et de sulfate de chaux rend compte de l'une des impuretés les plus fréquentes et les plus persistantes de celles qu'on rencontre dans la quercite brute. Cela tient uniquement à ce qu'une petite quantité de cette combinaison calcaire et sulfatée de la quercite est entraînée dans la cristallisation première.

On y retrouve, en effet, le soufre et la chaux, avec des chlorures dans le résidu de la calcination sur une lame de platine; c'est là, si je ne me trompe, qu'il faut chercher l'explication de la production de l'hydrogène sulfuré qui apparaît quand l'acide iodhydrique concentré attaque profondément la quercite brute (voir *Action de l'acide iodhydrique*.)

Ferment spécial de la quercite.

4. Il est enfin une autre difficulté, une autre cause de perte dans la préparation de la quercite, dont je n'ai pas

encore parlé, attendu qu'elle est d'un ordre entièrement distinct.

On admet avec raison, comme l'a montré Braconnot, que la quercite résiste à l'action de la levûre de bière, et c'est sur ce fait que l'on se base pour détruire par la fermentation les glucoses et sucres fermentescibles.

Mais, si la quercite résiste au ferment alcoolique, elle n'est pas à l'abri de l'action de toute espèce d'organisme vivant, et j'ai constaté que, dans le courant de la préparation et surtout dans les flacons où l'on renferme la quercite imparfaitement desséchée, on voit se développer des taches noires qui ne tardent pas à s'étendre, et l'examen microscopique m'a permis tout d'abord de constater que les spores n'étaient pas celles des ferments les plus fréquents et les mieux connus.

Cette production organisée a été observée non-seulement sur les diverses préparations de quercite que j'ai moi-même effectuées, mais aussi sur un échantillon que je dois à l'obligeance de M. le professeur A. Girard et dont la préparation remonte actuellement à six années environ.

Ce n'est donc pas un accident unique. Toutefois la culture de ce champignon est assez difficile et jusqu'à ce jour il n'a pas été possible de l'amener à un développement complet.

Le mycélium est formé de tubes rameux, cloisonnés, fréquemment anastomosés, incolores dans le jeune âge, mais brunissant plus tard. Au sommet de filaments simples, dressés et cloisonnés, les spores sont disposées en chapelets rameux, à développement terminal; elles sont brunes, ovales, et leur longueur va décroissant de la base au sommet dans le chapelet principal et ses diverses branches.

Par l'ensemble de ses caractères, ce champignon paraît appartenir au genre *Spicaria*.

Il ne semble pas qu'il ait été déjà observé et décrit, mais son étude, je le répète, est encore incomplète, en sorte qu'il

n'a pas paru, quant à présent, nécessaire de lui imposer un nom nouveau.

5. La présence de la quercite dans les glands de chêne, où elle est d'autant plus abondante qu'on a eu soin d'empêcher toute germination, paraît rapprocher ce principe des composés sucrés ordinaires.

D'ailleurs, ce n'est point seulement dans les glands qu'on trouve de la quercite : elle se produit sur le chêne dans tous les organes qui sont l'objet d'un afflux des liquides végétaux, partout où se forment des organes nouveaux.

C'est ainsi que M. Personne a pu l'extraire de la noix de galle et même des jeunes pousses de chêne [1] par un procédé semblable à celui que Braconnot a employé pour les glands. Toutefois, il est bon d'ajouter qu'il est préférable d'opérer sur des pousses présentant déjà un certain degré de développement (5 à 10 centimètres par exemple) et non sur les bourgeons proprement dits. Ces derniers, en effet, ainsi que je m'en suis assuré directement, contiennent fort peu de quercite.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Ce Chapitre est divisé en trois paragraphes, où l'on s'occupe successivement : 1° de la forme cristalline; 2° du pouvoir rotatoire; 3° de la densité de la quercite.

Cristallographie.

1. La quercite appartient au cinquième système; son étude cristallographique est due à de Senarmont [1], dont

---

(1) Communication verbale de l'auteur.

(2) De Senarmont, cité par Rammelsberg, *Jahresbericht*, p. 505; 1857.

voici les mesures, d'après Rammelsberg, transportées dans la notation usuelle :

Observé	mh^1...	143° 15′	e^1e^1...	108° 52′ / 71° 8′
	pb^1....	111° 3′		
	h^1a^1...	122° 40′		
	mm...	73° 30′ / 106° 30′	pe^1....	144° 26′ / 35° 34′
			pm....	106° 44′ / 70° 16′
	pa^1...	126° 17′ / 53° 43′	ma^1...	115° 37′ / 64° 23′

Les paramètres sont : $a : b : c = 0,8001 : 1 : 0,7662$. Les trois premiers angles ont servi à calculer le reste.

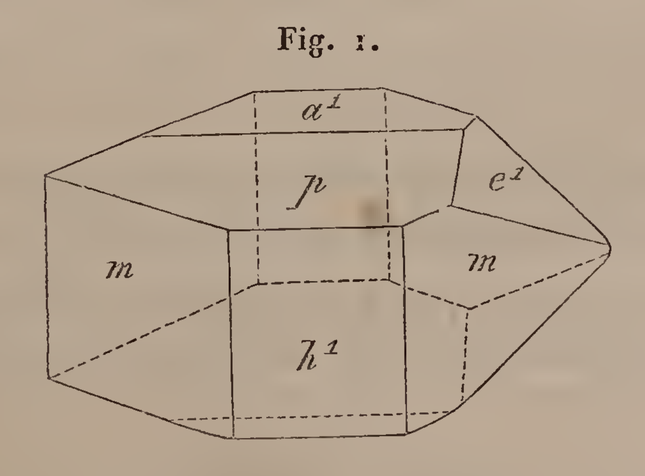
Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement, et les chiffres d'un grand nombre de mesures fournissent une moyenne qui se rapproche beaucoup des valeurs ci-dessus. J'ajouterai les angles suivants, qui se présentent aussi très-fréquemment :

a^1e^1...	60° 10′ / 119° 50′	me^1...	84° 32′ / 95° 28′

De Senarmont fait remarquer avec beaucoup d'exactitude que les faces m sont striées verticalement et peu brillantes.

Enfin il note une tendance à l'hémiédrie.

Fig. 1.



La forme la plus habituelle pour la quercite cristallisée dans l'eau ou l'alcool très-dilué est le prisme clinorhombique $p\,m$ modifié par les faces $h^1 : a^1 : e^1$ (*fig.* 1).

2.

Les faces e^1 sont toujours à droite et indiquent l'hémiédrie, sous une forme semblable à celle qu'on rencontre notamment dans le sucre ordinaire.

Sur les cristaux de quercite les faces e^1 se développent assez pour former avec les faces m un pointement à quatre faces.

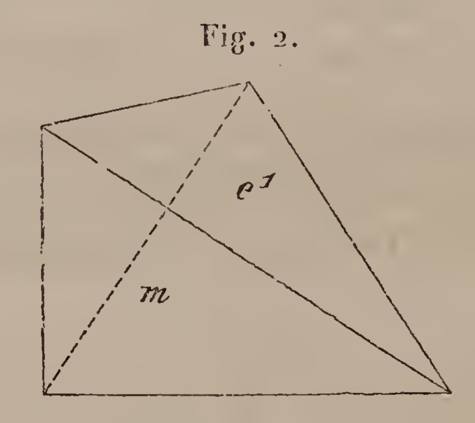
L'hémiédrie plagièdre résulte ici de la combinaison du prisme clinorhombique holoèdre avec l'hémiédrie à faces inclinées $e^1\,e^1$.

Les choses se passent ainsi dans la majorité des cas.

Mais j'ai été à même d'observer, en outre, un cas d'hémiédrie non superposable réduite en quelque sorte à sa simplicité théorique. Dans certaines conditions, en effet, la quercite cristallise en tétraèdres, complétement isolés, formés par deux faces m et deux faces e^1.

Ce sont des tétraèdres droits, les couples de faces hémiédriques parallèles e^1 (hémiédrie à faces inclinées) étant également réduites à deux (*fig.* 2).

Fig. 2.



J'ai cru rencontrer aussi les mêmes faces e^1 combinées avec un couple pa^1. Malheureusement les cristaux, assez mal conformés, ne se prêtent pas à des mesures d'angles suffisamment rigoureuses pour qu'on puisse répondre de leur exactitude.

Pouvoir rotatoire.

2. Conformément aux propriétés cristallographiques de la quercite, cette substance agit sur la lumière polarisée ;

elle est *dextrogyre,* ainsi que cela résulte des expériences de M. Berthelot [1].

Les mesures ont été reprises dans des conditions variées et avec des échantillons de provenances très-différentes.

Le polarimètre employé est muni de la modification Jolett-Cornu.

Voici les données fournies par une observation :

Quercite pure..................	2^{gr}
Eau distillée.....................	25^{cc}
Volume total.....................	$26^{cc},1$
Déviation (moyenne d'une vingtaine de lectures)..................	$3^{\circ}44'$

Longueur du tube, 2 décimètres.
Température, 16 degrés.

La formule donne

$$[\alpha]_{D} = \frac{\alpha V}{l\pi} = 24^{\circ}\,16'$$

(d'après la notation proposée par M. Riban).

Les autres observations sur la quercite régénérée de ses combinaisons chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, acétiques, butyriques, etc., ont fourni des valeurs comprises entre $23^{\circ}50'$ et $24^{\circ}30'$.

La moyenne des observations les plus exactes et les plus concordantes conduit à une déviation de $24^{\circ}17'$.

Pour une même concentration de la liqueur, la température ne modifie pas sensiblement le pouvoir rotatoire, du moins entre 15 et 70 degrés.

La dilution est également sans influence appréciable.

La quercite, en l'absence de toute autre substance ac-

---

(1) Berthelot, *Chimie fondée sur la synthèse,* t. II, p. 218 : *Propriétés de la quercite.* — Le premier chiffre du nombre indiqué pour le pouvoir rotatoire paraît affecté d'une faute d'impression (33°,5 au lieu de 23°,5).

tive, peut donc se doser au polarimètre, comme le sucre de canne par exemple.

Densité.

3. La densité de la quercite a été prise : 1° à l'état solide; 2° en solution dans l'eau.

1° La densité de la quercite solide a été prise à + 13° par la méthode du flacon.

Voici les données d'une expérience :

	gr
Quercite pure	3,539
Quercite et éther.............	16,898
Même volume d'éther.........	14,976
Même volume d'eau..........	20,685

D'où l'on déduit D = 1,5845.

On sait que la formule de la mannite ne diffère de celle de la quercite que par les éléments de l'eau H^2O^2.

J'ai cherché s'il n'existait pas une relation entre la densité de la mannite et celle de la quercite et de l'eau, cette dernière étant calculée à l'état solide.

Pour cela, j'ai pris d'abord la densité de la mannite dans les mêmes conditions que ci-dessus. Elle est de 1,521.

Or, si l'on ajoute le produit de la densité par la molécule $1,584 \times 1,64 + 18 \times 0,920$, on a :

Pour la quercite solide $C^{12}H^{12}O^{10}$.	Avec eau solide H^2O^2.
$164 \times 1,584$	$18 \times 0,92$

puis qu'on divise le tout par la molécule 182 de la mannite

$$C^{12}H^{14}O^{12} = 182,$$

on arrive à 1,519. Or la densité expérimentale de la mannite a été trouvée de 1,521.

La différence des volumes atomiques répond donc à celle des formules pour ces deux corps doués de la même fonc-

tion chimique, bien que distincts d'ailleurs à plus d'un point de vue.

2° La densité de la quercite en solution dans l'eau a été prise également dans des conditions variées. Une première série de déterminations a été faite sur des liqueurs d'abord sursaturées, puis saturées, enfin diluées.

On y a joint d'autres déterminations effectuées sur une même liqueur non saturée (nos 2, 3, 4, 5) à différentes températures, puis sur des liqueurs sursaturées (nos 16, 17, 18), en faisant aussi varier la température.

Enfin, pour chaque expérience, on a calculé la contraction moléculaire correspondant à la dissolution. Ces valeurs figurent à la quatrième colonne du tableau suivant, où l'on a réuni tous les résultats :

Nos d'ordre.	Poids de la quercite pour 100 de sel.	Température.	Densité par rapport à l'eau à la même température.	Contractions.	Observations.
1...	2,000	20°	1,0136	$\frac{1}{27}$	Liq. non saturée.
2...	3,394	20	1,0189	$\frac{1}{27}$	»
3...	»	15	1,0183	$\frac{1}{27}$	»
4...	»	27	1,0191	$\frac{1}{27}$	»
5...	»	38	1,0192	$\frac{1}{27}$	»
6...	4,800	20	1,0237	$\frac{1}{27}$	»
7...	5,387	20	1,0269	$\frac{1}{27}$	»
8 ..	6,413	20	1,0311	$\frac{1}{27}$	»
9...	7,210	20	1,0253	$\frac{1}{27}$	»
10...	8,090	20	1,0394	$\frac{1}{27}$	»
11...	9,126	20	1,0436	$\frac{1}{27}$	»
12...	9,126	12	1,0437	$\frac{1}{26,5}$	Liq. saturée.
13...	9,720	20	1,0450	$\frac{1}{27}$	Liq. non saturée.
14...	11,260	20	1,0488	$\frac{1}{27}$	Liq. saturée.
15...	11,400	20	1,0543	$\frac{1}{26}$	Liq. sursaturée.
16...	12,400	20	1,0558	$\frac{1}{25}$	Liq. sursaturée.
17...	12,400	26	1,0549	$\frac{1}{26}$	Liq. légèr. sursat.
18...	12,400	36	1,0540	$\frac{1}{27}$	»

On voit de suite que, pour toutes les liqueurs non saturées, la contraction offre une valeur sensiblement uniforme ($\frac{1}{27}$) tout à fait comparable à celle($\frac{1}{28}$) du sucre ordinaire, déduite des observations effectuées dans des conditions analogues.

Dans les liqueurs sursaturées, la contraction atteint $\frac{1}{26}$ et même $\frac{1}{25}$; la densité s'élève en proportion.

Les trois dernières expériences (n°s 16, 17 et 18) montrent que, pour une liqueur sursaturée (n° 16) dont on élève la température, la densité s'abaisse en même temps que la contraction diminue, en sorte que l'on revient à la valeur $\frac{1}{27}$, qui est commune aux liqueurs non saturées.

De même, les n°s 2, 3, 4, 5 font voir que, pour une liqueur non saturée, la température n'a pas d'influence sensible sur la densité, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation se confond sensiblement avec celui de l'eau, dans les limites de l'expérience.

4. La solubilité de la quercite dans l'eau froide n'est pas très-considérable. La solution s'effectue assez lentement et la liqueur saturée à + 20° contient 11 pour 100 (environ $\frac{1}{9}$ de quercite); à + 12° la liqueur saturée n'en retient plus que 9 pour 100, ou environ $\frac{1}{11}$. A chaud la solubilité est beaucoup plus considérable.

La solubilité dans l'alcool est presque nulle, à l'ébullition cependant, il en dissout une petite quantité.

L'éther ne dissout pas la quercite, non plus que la benzine et le chloroforme. Son véritable dissolvant est l'acide chlorhydrique faible. Nous avons vu précédemment que c'est lui qui permet d'obtenir rapidement la quercite cristallisée et pure, c'est-à-dire ne laissant aucun résidu à l'incinération sur la lame de platine.

Le point de fusion est non pas + 235° (qui figure dans beaucoup d'ouvrages même les plus récents), mais + 225°, ainsi que l'a fort bien dit M. Dessaignes, et même + 222° à + 223°, d'après mes déterminations.

Le chiffre 235 degrés correspond à la quercite encore impure que l'on obtient quand on ne l'a pas régénérée d'un de ses éthers.

Sur la lame de platine la quercite pure fond en un liquide incolore et mobile, qui prend feu avec facilité et brûle avec une flamme éclairante d'une manière tout à fait semblable à ce qu'on observe avec la glycérine, en sorte que l'on peut conduire l'opération à son terme sans que la matière se charbonne; tandis que la quercite impure au contraire se boursoufle et noircit presque aussitôt.

CHAPITRE III.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LA QUERCITE.

Dans le Chapitre précédent, nous avons vu déjà comment la quercite se comporte quand on la chauffe sur une lame de platine.

Nous allons maintenant rapporter ce qu'on observe quand l'action de la chaleur est suivie de plus près.

1. Les analyses effectuées sur la quercite desséchée à la température ordinaire fournissent des données numériques conformes aux chiffres publiés par M. Dessaignes [1]; mais il suffit de mettre le produit à l'étuve de Gay-Lussac pour voir la proportion de carbone augmenter progressivement avec la durée de l'essai, en sorte qu'il faut continuer la dessiccation pendant plusieurs jours à $+ 100^{\circ}$ avant d'arriver à des résultats parfaitement concordants et invariables.

Dans cet ensemble de déterminations, on constate que la teneur en carbone s'élève graduellement depuis 43,7, qui correspond à la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$, jusqu'à 45,01. L'hydrogène, de son côté, passe de 7,5 à 7,2 pour 100.

---

(1) Dessaignes, *loc. cit.*

Ces chiffres dénotent une déshydratation déjà notable; il y a perte environ de H^2O^2 pour 4 molécules de quercite.

$$4(C^{12}H^{12}O^{10}) - H^2O^2.$$

Mais ce n'était là qu'une indication fort incomplète.

2. J'ai été conduit de la sorte à examiner ce qui se passe au-dessus de 100 degrés, et j'ai opéré d'abord à la pression normale.

Quand on soumet la quercite à la distillation sèche dans un appareil ordinaire, on voit se produire une sublimation abondante.

Si la chaleur est très-ménagée, le sublimé est presque entièrement formé de petits cristaux blanchâtres qui se groupent en arborescences. Ces cristaux sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau. En même temps il se fait une cristallisation d'aiguilles rayonnées, solubles dans ces trois liquides.

En brusquant l'opération, on obtient deux variétés dans les cristaux qui se subliment :

1° Les petits cristaux grenus et les aiguilles signalées ci-dessus ;

2° Un produit en longues aiguilles isolées et un autre en plaques très-réfringentes. Ces deux derniers, bien plus volatils que le produit grenu, s'en distinguent facilement par leur grande solubilité dans l'alcool et dans l'éther.

En même temps l'appareil se remplit des vapeurs verdâtres de la quinhydrone, et l'odeur piquante de la quinone se fait sentir. Les gaz qui se dégagent sont inflammables. Il reste toujours un résidu brunâtre, déliquescent, légèrement acide, qui se dissout en grande partie dans l'alcool.

Cette solution alcoolique évaporée laisse un résidu qui, chauffé avec de la potasse aqueuse, laisse distiller un liquide dont l'éther extrait des aiguilles jaunâtres de quinone fusibles à + 115° environ.

En poussant à bout l'action de la chaleur, on voit la masse déjà brune se foncer davantage encore, devenir visqueuse, se boursoufler et laisser finalement un abondant résidu de charbon bien poreux.

Il est difficile, dans ces conditions, d'isoler les produits pour les examiner séparément.

D'ailleurs, l'action oxydante de l'air et la difficulté d'entraîner au loin des vapeurs peu abondantes, malgré le dégagement des gaz inflammables, rendent les résultats confus. Peut-être aussi conviendrait-il d'opérer sur de grandes quantités à la fois. C'est ce que je me propose de faire aussitôt que j'aurai pu préparer à nouveau la quercite en quantités considérables.

3. En effectuant la distillation sèche de la quercite dans le vide relatif (2 centimètres de mercure environ), on parvient à isoler un certain nombre de produits. Comme l'opération dure longtemps et qu'il faut maintenir la température constante entre des limites assez rapprochées (cette température devant d'ailleurs atteindre dans certains cas jusqu'à 340 degrés), on a successivement opéré au bain d'air, puis au bain d'huile, enfin au bain métallique (alliage de Darcet). Ce dernier procédé est de beaucoup le plus avantageux et permet de conserver, à quelques degrés près, la température qu'on désire, aussi bien à 350 degrés qu'à 250 degrés, ce qu'on ne peut faire avec le bain d'huile.

En se plaçant dans ces conditions, on voit d'abord la quercite fondre à $+ 225°$ en un liquide incolore.

Puis il se dégage de l'eau, et, vers 235 degrés, on commence à voir le liquide entrer en ébullition et un sublimé blanc, cristallin, en aiguilles groupées concentriquement, se condense sur les parties refroidies.

La formation de ce produit correspond surtout à la température de 240 degrés. On peut l'obtenir facilement

et en abondance. La quercite pure en fournit environ les deux tiers ou les trois quarts de son poids.

A partir de 250 degrés, il s'y mélange des produits différents; mais, de 235 à 250 degrés, il ne se forme aux dépens de la quercite que de la vapeur d'eau, et le produit blanc cristallisé dont nous parlons.

Il ne se dégage aucun gaz permanent, ainsi que le démontre un flacon laveur disposé à cet effet.

Le produit blanc aiguillé a été repris par l'eau, recristallisé dans ce liquide, puis simplement desséché à froid sur l'acide sulfurique bouilli.

Il a fourni à la combustion :

I.	Matière employée	0,132
	Acide carbonique	0,2245
	Eau	0,0895
II.	Matière employée	0,102
	Acide carbonique	0,1735
	Eau	0,072

ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.		Calculé pour $C^{24}H^{22}O^{18}$.
C...	46,44	46,46	C...	46,45
H...	7,5	7,8	H...	7,1

Le corps

$$C^{24}H^{22}O^{18} = C^{12}H^{10}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{10})$$

est donc le premier anhydride simple ou éther proprement dit de la quercite. Son équation de formation est la suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{10} - H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{10}).$$

On peut aussi l'envisager comme une combinaison de

quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$ et de quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$; cette dernière, à l'état naissant, s'emparerait de la quercite.

C'est un composé fusible vers 228 à 230 degrés.

Il est soluble dans l'eau, quoique beaucoup moins que ne l'est la quercite.

Il est peu soluble dans l'alcool et sensiblement insoluble dans l'éther.

Pour recueillir le composé décrit plus haut, on a dû arrêter l'opération à + 250°. A ce moment le résidu est fondu, transparent, peu coloré et, par le refroidissement, il conserve cette apparence qui est tout à fait comparable à celle de la gomme arabique. Il est, comme elle, transparent, incristallisable et cassant à froid. Il est de plus très-déliquescent.

Analysé soit immédiatement au moment de sa production, soit après une reprise par l'eau et dessiccation à + 100° jusqu'à poids invariable, il contient 45 à 45,2 pour 100 de carbone et 7,3 d'hydrogène. Ce sont, comme on voit, les mêmes résultats qu'on a déjà trouvés pour la quercite desséchée à + 100° pendant quatre ou cinq jours (*voir* p. 25).

Ces résultats n'excluent en aucune façon la production de la quercitane. En effet, la déliquescence du produit est due à la présence de la quercitane et cette déliquescence d'ailleurs suffit pour expliquer les chiffres fournis par l'analyse effectuée à l'instant même; quant au produit repris par l'eau la chose est toute naturelle.

La quercitane n'existe dans le résidu déliquescent qu'en petite quantité, si l'on en juge du moins par l'action dissolvante de l'alcool, qui n'enlève au résidu de la distillation qu'une faible proportion (un dixième environ) d'un produit légèrement teinté qui, par ébullition avec l'eau, se transforme en quercite.

Mais ce n'est pas là le mode le plus avantageux de production de la quercitane; nous ne faisons que le signaler

en passant; nous verrons plus loin (*Action de l'acide chlorhydrique*) comment on peut la préparer à l'état de pureté au moyen d'une réaction facile à régler et en quantité aussi grande qu'on le désire.

Notons aussi l'insolubilité dans l'éther de la quercitane et par suite du résidu dans son entier.

C'est là le caractère saillant de ce groupe de corps, susceptibles de faire retour à la quercite.

Il établit une distinction facile avec les composés du groupe suivant dont nous allons à présent nous occuper.

4. Nous avons interrompu l'opération à 250 degrés; reprenons-la maintenant au point où nous l'avions laissée et chauffons davantage. On voit se produire encore une petite quantité d'éther quercitique, mais il s'y mêle bientôt un produit blanc, finement grenu, accompagné à partir de 260 degrés d'un autre produit qui se condense en plaques tabulaires, très-réfringentes, dans les parties froides de l'appareil. Toutefois, à ce moment de l'opération, il passe peu de produits condensables, et il ne se dégage toujours pas de gaz permanent.

Le thermomètre gagne 275 degrés, et alors il distille de l'eau en proportions notables, entraînant un acide qui rougit nettement le tournesol, puis la matière se gonfle énormément, se boursoufle, et, si le ballon n'est pas très-grand, il faut transvaser. A ce moment, en effet (280 degrés), une phase nouvelle se déclare.

L'eau passe en abondance à la distillation; en même temps il se produit en petite quantité un gaz permanent (hydrogène sans doute), et l'atmosphère libre du ballon se remplit de vapeurs d'un vert jaunâtre caractéristique: c'est la quinhydrone ou hydroquinone verte.

Cette formation, très-nette, correspond à 280°-290°. Elle est d'ailleurs transitoire et il faut la saisir au passage: ce qui se conçoit facilement, puisque la quinone $C^{12}H^4O^4$

est volatile dès la température ordinaire et sous la pression normale. La quinone est donc entraînée en totalité; on peut seulement l'arrêter en partie au moyen de flacons laveurs.

La destruction de la quinhydrone laisse libre de l'hydroquinone qui se condense en longues aiguilles d'un blanc jaunâtre, dont le point de fusion dépasse 160 degrés.

Cette phase de la réaction me paraît fort importante au point de vue théorique. Elle marque le point où les dérivés de la quercite par simple déshydratation repassent franchement parmi les composés aromatiques

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} - 3\,(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Hydroquinone.}}$$

ou bien, à partir de la quercitane,

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{Quercitane.}} - 2\,(H^2O^2) = C^{12}H^6O^4$$

En même temps une partie de l'hydroquinone perdant H^2 (qui se dégage) donne naissance à la quinone $C^{12}H^4O^4$, laquelle se combine à l'hydroquinone sous forme de quinhydrone $C^{12}H^4O^4\,(C^{12}H^6O^4)$ avant d'être définitivement entraînée par suite de sa volatilité propre et par diffusion dans l'hydrogène.

J'ai vérifié, d'autre part, que les choses se passent ainsi dans la distillation sèche de l'hydroquinone, de la quinhydrone et aussi de l'acide quinique, employés séparément ou à l'état de mélange, en se plaçant dans les circonstances de température et de pression indiquées précédemment.

Cette formation de composés quinoniques, comprise, ainsi que nous l'avons vu, entre 280 et 295 degrés environ, s'accompagne de la production de plus en plus abondante des cristaux tabulaires dont nous avons parlé plus haut.

Ces cristaux, qu'un lavage rapide à l'eau (dans laquelle

ils sont peu solubles) permet de purifier, sont très-solubles aussi dans l'alcool.

C'est un corps neutre au tournesol, sur la nature duquel je me propose de revenir plus tard.

Son point de fusion est situé vers 101 à 102 degrés, et sa forme cristalline le distingue nettement de tous les composés qui prennent simultanément naissance.

Quant au composé blanc grenu qui se forme vers 260 degrés, on l'isole facilement au moyen de lavages à l'éther, dans lequel il est insoluble et qui enlève les autres corps.

Il fond à + 215° environ; il paraît intermédiaire entre la quercitane et l'hydroquinone. Son étude n'est pas assez avancée pour en parler dès à présent.

L'éther qui a servi à la purification du corps précédent entraîne un produit qui noircit à l'air et, en présence de la potasse, absorbe l'oxygène avec une énergie et une rapidité tout à fait comparables à l'acide pyrogallique dans les mêmes conditions.

Au delà de 300 degrés la matière noircit; il se produit vers 300 à 315 degrés un composé dont la vapeur se condense en stries huileuses qui cristallisent par le refroidissement en longues aiguilles fusibles à + 98° à 99°.

Ce corps présente une réaction acide très-accentuée; il est difficile de l'isoler à l'état de pureté, mais ses principales réactions, jointes à ce qu'on verra plus loin sur l'action de la potasse fondante, portent à admettre que c'est de l'acide oxalique mêlé avec un peu d'acide malonique (*voir* plus loin).

En même temps le gaz qui se dégage trouble l'eau de baryte, et il passe un acide volatil retenu par l'eau qui distille en même temps.

De 315 à 320 degrés la masse se désagrége tumultueusement, le produit se charbonne, se dessèche, et l'opération est arrêtée.

Mais à ce moment on se trouve en pleine décomposition (elle commence même dès 300 degrés environ), et les produits obtenus cessent de contenir 12 équivalents de carbone.

C'est une troisième et dernière phase, entièrement distincte des deux autres et dont l'étude sera plus facile et viendra plus naturellement à propos de l'action de la potasse fondante (*voir* le Chapitre suivant). Cette action, en effet, beaucoup moins complexe dans ses résultats, vient éclairer l'ensemble des observations signalées à la fin de la distillation sèche. C'est pourquoi nous n'entrerons pas, quant à présent, dans les considérations qui en donnent l'explication.

5. On voit, en résumé, que, par simple déshydratation au moyen de la chaleur, la quercite donne naissance à deux séries de composés parfaitement distincts

A partir du point de fusion de la quercite (225 degrés) jusqu'à 250 degrés environ, les corps formés par volatilisation, de même que le résidu fixe, sont *insolubles* dans l'éther, solubles dans l'eau et susceptibles de faire retour à la quercite par ébullition prolongée.

Nous avons signalé parmi eux le composé

$$C^{24}H^{22}O^{18} = (C^{12}H^{11}O^{9})^2$$

ou éther quercitique, puis la quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$.

Ces corps sont de tous points comparables à leurs analogues de la série grasse.

A partir de 260 et surtout de 275 degrés, le caractère des phénomènes se modifie profondément; la nature des composés volatils est toute différente : ils sont totalement incapables de reproduire la quercite par ébullition en présence de l'eau, enfin ils sont tous extrêmement solubles dans l'éther.

Parmi eux nous avons signalé un composé noircissant

à l'air et absorbant l'oxygène en présence de la potasse (acide pyrogallique? ou isomère);

Un composé neutre, cristallisé en lames tabulaires très-réfringentes, fusible à 102 degrés environ;

Enfin et surtout, l'hydroquinone, la quinhydrone, la quinone, c'est-à-dire un ensemble de composés franchement aromatiques.

Le tableau suivant fera mieux saisir la série obtenue par cette déshydratation progressive :

$C^{12}H^{12}O^{10}$	Quercite.
$C^{12}H^{11}O^{9}$	$\frac{1}{2}[C^{12}H^{10}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{10})]$ éther quercitique.
$C^{12}H^{10}O^{3}$.....	Quercitane.
$C^{12}H^{8}O^{6}$......	Corps acide?

ou bien

$C^{12}H^{6}O^{6}+H^{2}$.	Acide pyrogallique ou isomère (dioxyphénol).
$C^{12}H^{6}O^{4}$......	Hydroquinone.
$C^{12}H^{4}O^{4}$......	Quinone $= C^{12}H^{6}O^{4} - H^{2}$.
$C^{12}H^{4}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{4})$.	Quinhydrone.

Au delà, c'est la décomposition proprement dite; le carbone se fractionne et se divise en 2 ou 3 molécules de propriétés totalement distinctes.

Cette action de la chaleur rappelle de très-près les résultats de Wöhler et Woskresensky sur la distillation sèche de l'acide quinique.

Elle rapproche étroitement la quercite de ce corps.

Les différences principales sont l'absence de l'oxyde de carbone, de l'acide benzoïque et de la pyrocatéchine, qu'on ne voit pas figurer quand il s'agit de la quercite.

Les résultats offrent donc, pour la quercite, un degré de simplification très-notable.

Les produits qu'on y rencontre comprennent, en définitive, tous les termes de déshydratation qui font nettement passer les corps de la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$ à la formule

$C^{12}H^6O^4$, c'est-à-dire en somme de la série grasse à la série aromatique.

Ces faits nous serviront plus tard, en y joignant ceux relatifs à l'action de la potasse, de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique, à établir la constitution de la quercite.

CHAPITRE IV.

ACTION DE LA POTASSE CAUSTIQUE.

M. Dessaignes [1] a constaté que la quercite demeure inattaquée en présence des alcalis caustiques en solution aqueuse, et même à l'ébullition.

L'observation est parfaitement juste, tant qu'on ne s'écarte pas beaucoup de 100 degrés, mais au delà il en est autrement.

Tant que la potasse employée retient assez d'eau pour demeurer liquide à froid, l'attaque n'est pas très-profonde.

Mais, si l'on place la quercite en présence de la potasse fondue aux environs de 200-220 degrés, il se produit une réaction tumultueuse.

A 225 degrés déjà, il se dégage beaucoup d'eau et de gaz entraînant des vapeurs d'hydroquinone $C^{12}H^6O^4$; en même temps on perçoit l'odeur piquante de la quinone.

Les proportions qui conviennent le mieux sont 1 partie de quercite pour 2 parties de potasse en morceaux.

A 230-240 degrés, la matière primitivement blanche passe à la nuance jaune-citron bien accentué.

L'opération s'effectue au bain métallique, qui permet de régler plus exactement la température.

Si l'on soutient longtemps l'action de la chaleur, la masse vire au vert jaunâtre et finalement passe au brun quand on atteint et dépasse 250 degrés.

---

[1] DESSAIGNES, *loc. cit.*

Quand la masse est brun jaune, elle contient de la quinone qu'on peut mettre en évidence en arrêtant l'opération et laissant rentrer un peu d'air. On voit la substance noircir à la surface, en même temps que le pourtour du ballon se borde d'une zone verte très-accentuée, due à la quinhydrone.

Si l'on s'en tient là, on voit que la potasse agit comme déshydratant, concurremment avec la chaleur, en sorte que, de même que dans la distillation sèche, on a

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} - 3\,(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Hydroquinone.}}$$

et subséquemment

$$\underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Hydroquinone.}} + \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Quinone.}} = \underbrace{C^{12}H^4O^4\,(C^{12}H^6O^4)}_{\text{Quinhydrone.}}$$

La réaction s'effectue à la pression normale dès 225 degrés, et même quelque peu auparavant, tandis que, par la chaleur seule, il faut attendre 280 degrés, dans le vide, pour arriver à la formation de la quinhydrone.

En même temps, si l'on dispose l'appareil de manière à recueillir les gaz sur le mercure, on voit se dégager un gaz permanent que la potasse n'absorbe pas, incolore, inodore, brûlant avec une flamme invisible et donnant naissance à de l'eau. C'est donc de l'hydrogène qui se dégage en même temps que la vapeur d'eau.

Ce dégagement d'hydrogène cesse à partir de 240 degrés environ.

En limitant la durée de la réaction à dix minutes ou un quart d'heure, à la température de 230 degrés, et s'arrêtant au moment où la masse, blanche encore, commence à jaunir, on peut, en reprenant la matière par l'eau et épuisant à l'éther, enlever une petite quantité d'hydroquinone et de quinone.

Il s'y rencontre simultanément une proportion notable d'un composé qui se comporte comme l'acide pyrogallique, dont il a la forme, le point de fusion, les solubilités et les principales réactions.

En effet, la masse potassique ci-dessus, mise en contact avec de l'eau et de l'oxygène ou de l'air atmosphérique, absorbe énergiquement cet oxygène en noircissant.

L'action de l'acide phtalique est également la même.

L'éther n'enlève que des substances neutres quand on l'agite, soit avec la masse alcaline seule, soit en y ajoutant de l'eau.

Mais si l'on sature l'alcali par un acide, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique en léger excès, et qu'on épuise alors par l'éther, ce dernier, par évaporationultérieure, abandonne une cristallisation aiguillée très-nette, qui n'est autre qu'un mélange d'acides où l'on a caractérisé nettement l'acide oxalique par son point de fusion à + 98°, ses solubilités et ses réactions spéciales.

Cet acide se rencontre en quantité d'autant plus grande qu'on a prolongé davantage l'action de la potasse et de la chaleur.

On l'a déjà rencontré également, comme on sait, dans le traitement analogue de l'acide pyrogallique et de l'hydroquinone.

A côté de l'acide oxalique il paraît exister aussi une certaine quantité d'acide malonique $C^6H^4O^8$, principalement quand la chaleur est maintenue au-dessous de 240 degrés.

Quand, dans ces conditions, on sursature par l'acide chlorhydrique et qu'on épuise par l'éther, on obtient une cristallisation d'un acide organique qui noircit sur la lame de platine. Après régénération de son sel plombique, il a été cristallisé une seconde fois.

Desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Matière.	Eau.	Acide carbonique employé.
I....	0,102	0,0395	0,130
II....	0,105	0,040	0,134

En centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^6H^4O^8$.
	I.	II.	
C.....	34,32	34,06	34,61
H.....	4,2	3,8	3,8

La concordance, on le voit, est très-suffisante ; le point de fusion situé vers 120 degrés et la décomposition qui commence vers 160 degrés sont aussi des caractères qui se rapportent à l'acide malonique. Il en est de même des solubilités, mais cependant, eu égard à la présence simultanée de l'acide oxalique, et comme je n'ai encore fait qu'une série d'expériences sur ce sujet, je ne me prononce pas nco re d'une manière définitive.

Que l'acide oxalique se rencontre ici à l'état isolé ou mêlé à l'acide malonique, dans tous les cas l'action de la potasse fondante nous donne la clef de ce qui se passe à la fin de la distillation sèche (*voir* p. 32).

Nous avons, en effet, remarqué que l'eau qui distille entraîne avec elle un corps fortement acide. Or, à la température considérée, l'acide oxalique ou malonique résultant de la décomposition profonde de la quercite donne naissance aux acides formique ou acétique, tous les deux volatils.

Cette décomposition s'accompagne du dégagement concomitant d'acide carbonique, et c'est bien là en effet la cause pour laquelle l'eau de baryte se trouble et dépose du carbonate de baryte.

Enfin, au moment même où la matière se charbonne, on voit se condenser sur les parties froides de l'appareil des stries huileuses qui plus tard cristallisent en longues aiguilles

fusibles vers 98-100 degrés. En même temps le résidu charbonneux conserve la réaction acide.

Tous ces faits s'expliquent naturellement si l'on tient compte de la production des acides oxalique et malonique, qui caractérisent dès lors la troisième et dernière phase de la distillation sèche, ou *phase de décomposition* de la molécule, le noyau C^{12} se divisant alors en deux ou trois parties ou davantage.

En résumé, l'action de la potasse fondante se rapproche beaucoup de l'action de la chaleur seule.

Les phénomènes toutefois sont notablement simplifiés. Il ne semble pas qu'il se produise avec la potasse de corps susceptibles de régénérer la quercite, comme $(C^{12}H^{11}O^{9})^{2}$ ou la quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$. La première phase de l'opération précédente fait donc défaut.

En revanche, la seconde (présence de la quinone, de l'hydroquinone, de leur dérivé, la quinhydrone, en même temps que d'un corps $C^{12}H^{6}O^{6}$, acide pyrogallique ou isomère) acquiert un grand degré de netteté.

Enfin la période de décomposition proprement dite est caractérisée par la formation des acides oxaliques, carbonique, formique, et probablement malonique et acétique, qui entrent en combinaison avec la potasse.

SECONDE PARTIE.

COMBINAISONS DE LA QUERCITE AVEC LES ACIDES ORGANIQUES.

Les acides organiques se combinent à la quercite, et les premiers éthers de ce genre ont été préparés par M. Berthelot qui a fait connaître des combinaisons stéariques, benzoïques et tartriques, en même temps qu'il établissait le rôle polyatomique de cet alcool.

Les expériences dont on va parler maintenant apportent un appui nouveau à ces déterminations premières. Elles établissent surtout avec netteté le fonctionnement pentatomique de la quercite $C^{12}H^2(H^2O^2)^5$.

Cette seconde Partie se compose tout d'abord de l'histoire des éthers acétiques et butyriques, auxquels on a joint les combinaisons obtenues au moyen de l'acide chlorhydrique, attendu qu'elles conduisent à des déductions tout à fait semblables, relativement aux analogies qui existent entre la quercite et les composés de la série grasse.

Dans la description qui va suivre, les faits sont distribués en quatre Chapitres :

Chapitre I. — Éthers acétiques. — On trouvera en outre quelques résultats fournis par le chlorure acétique.

Chapitre II. — Éthers butyriques.

Chapitre III. — Éthers chlorhydriques.

Chapitre IV. — Quercitane et ses dérivés.

CHAPITRE PREMIER.

COMBINAISONS ACÉTIQUES.

L'action de l'acide acétique cristallisable ($C^4H^4O^4$), sur la quercite, est assez lent et conduit difficilement aux termes élevés de la substitution; tandis que l'anhydride acétique $C^8H^6O^6$, employé conformément aux indications de M. Schützenberger, fournit très-commodément les composés acétiques supérieurs. Les deux actions se complètent donc l'une l'autre et permettent de préparer la série complète des éthers acétiques.

I. — *Ether mono-acétique*, $C^{12}H^{10}O^8(C^4H^4O^4)$.

On l'obtient en chauffant, en tubes scellés, de la quercite en excès (1 partie) avec de l'acide cristallisable (2 ou 3 parties) à

100 degrés pendant plusieurs jours, ou encore à 120 degrés pendant une douzaine d'heures. On neutralise au carbonate de potasse, en terminant avec un peu de potasse caustique, et l'on épuise la liqueur par l'éther qu'il faut employer ici en quantité considérable, attendu que la quercite monoacétique est peu soluble dans ce liquide.

Par évaporation ultérieure on obtient un composé neutre, blanc, solide, mais difficilement cristallisable (il finit cependant par offrir la texture cristallisée); le rendement n'est pas très-considérable, la majeure partie de la quercite restant inattaquée.

La combustion à l'oxyde de cuivre a fourni :

	Matière employée.	Eau.	Acide carbonique.
I.	0,220	0,136	0,375
II.	0,176	0,110	0,301

En centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^{12}$.
C.	46,3	46,5	46,6
H.	7,0	6,9	6,8

Le dosage alcalimétrique par l'eau de baryte a fourni : acide acétique régénéré, 29,9 pour 100 (théorie 29,1 pour 100).

Car il est bien entendu que, pour ce composé comme pour tous les autres analogues, la teneur en carbone et hydrogène ne suffit pas pour établir la formule de l'éther et son degré de substitution acide.

Il est indispensable de contrôler les résultats par la saponification du produit au moyen d'une solution alcaline, titrée avant et après au point de vue acidimétrique.

Dans le cas actuel, à vrai dire, les chances d'erreur sont moins nombreuses et plus faciles à écarter; mais, pour les termes supérieurs, les titrages alcalimétriques peuvent

seuls préciser la signification des résultats centésimaux.

Ces remarques, produites il y a vingt ans par M. Berthelot à l'occasion des acétines, butyrines, valérines obtenues avec la glycérine, trouvent dans le cas actuel leur application toute naturelle, en ajoutant seulement qu'il faut tenir compte non-seulement de l'alcalinité de l'acétate de baryte (quand on opère avec la baryte), mais aussi de la formation du composé insoluble de la quercite avec la baryte, qui abandonne graduellement son alcali et pourrait ainsi fausser un peu le titrage.

C'est de cette manière qu'une liqueur, ayant viré au rouge, repasse au bleu dans l'espace de quelques heures.

Les lectures doivent donc être faites en deux fois, de manière à laisser entre elles le temps nécessaire à la destruction de cette combinaison. On peut, au moyen d'expériences directes, évaluer l'influence de cette action et calculer approximativement la quantité d'acide nécessaire pour terminer la saturation. En se tenant un peu au delà de cette limite, on revient avec une petite quantité d'eau de baryte titrée et l'on arrive ainsi au résultat définitif.

Dans mes expériences sur les combinaisons acétiques et butyriques, j'ai constaté une tendance des composés formés à retenir énergiquement une petite quantité de l'acide qui leur a donné naissance, en sorte que les dosages alcalimétriques fournissent en général des chiffres un peu forts. C'est ce qu'on voit déjà pour la mono-acétine.

Une agitation plus prolongée avec la potasse caustique parviendrait sans doute à éliminer l'acide en excès; mais on se trouverait alors exposé à saponifier en partie la combinaison éthérée.

En opérant comme il a été dit plus haut, on obtient la quercite mono-acétique presque pure. Si l'on force la proportion d'acide acétique cristallisable, ou qu'on élève la température, on forme en même temps des composés plus

riches en acide acétique, mais dont la séparation devient difficile.

Sitôt qu'on ajoute un peu d'anhydride à l'acide acétique cristallisable, on passe aux composés plus élevés et notamment à la quercite triacétique, que l'on peut préparer de la sorte et isoler sensiblement des autres acétines.

II. — *Quercite triacétique* $C^{12}H^6O^4(C^4H^4O^4)^3$.

On l'obtient avec une grande facilité en chauffant vers 130 ou 140 degrés de la quercite, 1 partie, pour environ 8 ou 10 parties d'acide acétique auquel on ajoute quelques gouttes d'anhydride (1 à 2 pour 100 à peu près).

Cette combinaison triacide représente un terme de stabilité assez net. C'est un composé amorphe, mais solidifiable par un séjour prolongé dans le vide. Il est incolore, sa saveur est amère, il offre une odeur légèrement aromatique.

On l'isole par le même procédé que la mono-acétine. Il se dissout seulement un peu mieux dans l'éther.

C'est un corps insoluble dans l'eau (de sorte que la simple addition d'eau précipite le contenu des tubes). Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La production de ce composé peut se représenter par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^5}_{\text{Quercite.}} + 3\underbrace{(C^4H^4O^4)}_{\text{Acide acétique.}} - 3(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4)^3}_{\text{Quercite triacétique.}}$$

Il retient avec opiniâtreté des traces d'acide libre.

Les analyses ont donné :

I.	Matière employée..........	gr 0,120
	Acide carbonique...........	0,2185
	Eau.........................	0,069
II.	Matière employée...........	0,179
	Acide carbonique...........	0,329
	Eau.........................	0,101

En centièmes :

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4)^3$.
C........	49,3	49,7	49,65
H........	6,4	6,2	6,2

Acide régénéré (mêmes remarques que plus haut) au moyen de la baryte, 60,6 pour 100; théorie, 60,2.

III. — *Éther pentacétique* $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5$.

Pour préparer l'éther pentacétique, le procédé le plus avantageux, sans contredit, est celui de M. Schützenberger, au moyen de l'acide acétique anhydre.

En employant l'anhydride en excès (10 parties ou davantage) à la température de 150 degrés pendant quinze heures, le liquide se teinte à peine et par simple addition d'eau; la quercite pentacétique se sépare, entraînant avec elle une portion d'acide acétique, que es lavages ultérieurs à l'eau lui enlèvent difficilement, mais dont on la débarrasse au moyen d'une solution alcaline faible.

Si l'anhydride n'est pas en excès, la quercite inattaquée reste à l'état cristallin, mais, après purification de l'éther, on n'y a pas rencontré de quercite acétique autre que la combinaison pentasubstituée.

Il en est de même si l'on se sert d'un mélange d'acide acétique et d'anhydride dans lequel il se trouve un excès d'acide anhydre par rapport à la quercite.

Dans ce cas, comme dans le précédent, c'est la quercite pentacétique qui prend naissance. Seulement, comme elle est très-soluble en liqueur acétique, l'addition de l'eau, quelles que soient les précautions prises, ne la précipite plus, comme elle le fait dans les conditions précédentes. Il faut alors, conformément au procédé classique de M. Berthelot pour la préparation des éthers de la glycérine, saturer par le carbonate de potasse, puis la potasse, agiter avec de l'éther, qu'on dessèche ensuite; et, par dis-

tillation et dessiccation dans le vide, on obtient facilement une substance incolore, amorphe, d'odeur assez agréable, d'une saveur amère très-prononcée.

C'est la quercite pentacétique. Elle est peu soluble dans l'eau, plus dense que ce liquide; elle est plus soluble dans l'alcool (qui la détruit à l'ébullition), mais son véritable dissolvant est l'éther.

Par un séjour prolongé dans le vide sec, on l'obtient à l'état d'une masse opaque et cassante d'un blanc jaunâtre.

Ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	0,285
	Acide carbonique	0,535
	Eau	0,158
II.	Matière employée	0,235
	Acide carbonique	0,443
	Eau	0,128

En centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5$.
C.....	51,15	50,95	C.....	51,30
H.....	6,01	6,04		6,00

La saponification par l'eau de baryte titrée, et les dosages alcalimétriques, effectués toujours avec les précautions ci-dessus indiquées, ont donné 81 pour 100 d'acide acétique.

La théorie indique 80,2.

C'est donc bien là un éther pentacétique de la quercite. Son équation génératrice est la suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^5}_{\text{Quercite.}} + 5(C^4H^4O^4) - 5H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5}_{\text{Quercite pentacétique.}}.$$

Les acétines de la quercite sont plus volatiles que la quercite pure. La pentacétine ne se charbonne même pas sur la lame de platine.

Soumise à la distillation sèche dans le vide, on voit la température s'élever progressivement jusqu'à 270 degrés environ. En même temps, il passe de l'acide acétique.

A partir de 270-280 degrés, la colonne thermométrique s'abaisse : il y a un point de rebroussement et, si l'on interrompt l'opération à ce moment, on peut doser dans le résidu 35 pour 100 à peu près d'acide acétique régénéré par la baryte. Ce chiffre est un peu supérieur à la teneur en acide acétique de la monacétine (p. 41); il s'accorde mieux avec la *quercitane mono-acétique,* qui exige 32 pour 100 d'acide acétique, et dont la formation théorique s'explique plus facilement dans les circonstances ci-dessus. C'est ce que corrobore aussi le dosage du carbone, qui atteint dans ce cas 52 pour 100 (théorie 51,06).

IV. La plupart des résultats ci-dessus, relatifs aux combinaisons acétiques, avaient été acquis et même, en partie, publiés par l'auteur de ce Mémoire, quand parut en Allemagne un travail de M. Homann sur le même sujet [1].

Les résultats de M. Homann, obtenus évidemment sans avoir connaissance de mes expériences, s'accordent sensiblement avec ceux que j'avais indiqués. C'est ainsi, par exemple, qu'il a préparé comme moi la quercite pentacétique dans des conditions toutes semblables.

Il y a cependant quelques différences, peu importantes à la vérité, et qui portent notamment sur les combinaisons intermédiaires.

M. Homann, en effet, décrit une quercite diacétique et une quercite tétracétique, tandis que je n'ai rencontré que les termes de substitution impaire 1, 3 et 5.

Sans entrer ici dans la discussion des expériences, je rappellerai seulement, en premier lieu, l'opiniâtreté avec laquelle les éthers acétiques en question retiennent de

---

[1] Voir *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1318. Voir aussi *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. VIII, p. 1039.

l'acide acétique libre; en second lieu, il se pourrait faire également qu'en prolongeant l'action de l'acide, on se trouve en présence de dérivés de la quercitane.

J'ai observé, en effet, que, dans la saponification de ces éthers par la baryte, une partie de la quercite passait à l'état de composé incristallisable, qui à la longue se transforme en quercite à l'ébullition.

Or c'est là [comme on le verra au chapitre des dérivés obtenus au moyen de l'acide chlorhydrique] un ensemble de caractères qui appartiennent à la quercitane. Il en est de même pour les éthers butyriques; l'effet en question y est seulement un peu plus accentué que pour les combinaisons acétiques.

Tout dernièrement, M. Homann a réuni, en un Mémoire publié aux *Annalen der Chemie und Pharmacie* (janvier 1878), ses expériences sur les éthers acétiques de la quercite, avec ses nouvelles recherches sur les dérivés préparés au moyen du chlorure acétique et de l'acide chlorhydrique.

L'action de l'acide chlorhydrique n'a guère été envisagée par M. Homann qu'au point de vue du pouvoir dissolvant. Et, comme je lui consacre plus loin (p. 53) un Chapitre spécial, je n'en dirai rien ici.

Quant au chlorure acétique, j'ai fait de mon côté quelques expériences inédites qui me permettent de confirmer à mon tour les résultats de M. Homann sur ce point.

Ce savant a observé, en effet, que le produit principal de l'action du chlorure acétique sur la quercite est, en somme, un mélange d'acétines, et même, suivant les conditions, de la pentacétine.

Mes expériences m'avaient conduit aux mêmes conclusions. Toutefois, j'ajoute que les choses ne se passent pas toujours absolument de cette manière. J'ai constaté, en effet, qu'on peut obtenir un composé acétochlorhydrique contenant du chlore en quantité notable (5 pour 100 environ).

Le chlorure acétique employé en grand excès, 15 à 20 parties au moins, est chauffé avec précaution pendant vingt-quatre heures à une température comprise entre 60 et 80 degrés ; puis, au lieu de distiller l'excès de chlorure, et pour éviter toute espèce de lavages, on l'entraîne à + 40 degrés environ, au moyen d'un courant d'air bien desséché, et l'on termine la dessiccation sous la cloche, en présence de l'acide sulfurique et de la chaux vive.

On peut ainsi préparer un composé parfaitement blanc, qui renferme jusqu'à 5,3 pour 100 de chlore, et qui, par saponification à l'eau de baryte, donne des chiffres qui conduisent à un éther pentasubstitué. Ce serait donc une acétochlorhydrine, ou plutôt un mélange, sensiblement à équivalents égaux, d'acétochlorhydrine

$$C^{12}H^{2}(HCl)(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$$

et de pentacétine

$$C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}.$$

En effet, la théorie exige pour l'acétochlorhydrine 10 pour 100 de chlore, et je n'ai trouvé que 5,3 pour 100, maximum.

CHAPITRE II.

COMBINAISONS BUTYRIQUES DE LA QUERCITE.

L'histoire des éthers butyriques est, de tous points, comparable à celle des éthers acétiques ; leur formation est seulement un peu plus facile, en ce sens que l'acide ordinaire $C^{8}H^{8}O^{4}$ suffit à effectuer la substitution pentabutyrique, sans qu'il soit besoin de recourir à l'anhydride.

I. — *Quercite monobutyrique* $C^{12}H^{10}O^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

On la prépare en chauffant de 100 à 115 degrés, en tubes scellés, de la quercite, en présence de 2 ou 3 parties d'acide butyrique; on maintient la température pendant une douzaine d'heures. Quand on retire les tubes, on

constate qu'une notable partie de la quercite a échappé à la réaction.

On décante le liquide sensiblement incolore; on sature au carbonate de potasse, puis à la potasse, jusqu'à légère réaction alcaline, et l'on épuise alors par l'éther.

Après dessiccation convenable, on arrive à une masse visqueuse presque solide, sensiblement incolore.

C'est la quercite monobutyrique mélangée de traces de composés supérieurs.

La formation se représente par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^5}_{\text{Quercite.}} + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} - \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^8H^8O^4)}_{\text{Quercite monobutyrique.}}$$

C'est un corps de saveur légèrement amère. Elle est soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool, moins encore dans l'eau, sauf le cas où cette dernière est chargée d'acide. Dans ce cas, la butyrine se dissout.

Sa constitution a été établie, comme pour les acétines, par la composition centésimale d'une part, et de l'autre par la proportion d'acide régénéré en saponifiant au moyen de la baryte. Je renvoie, pour les précautions à observer, aux détails exposés dans le Chapitre précédent à propos des acétines (p. 41).

L'analyse a fourni les résultats suivants :

I.	Matière employée..........	0,086
	Eau....	0,075
	Acide carbonique..........	0,196
II.	Matière employée.........	0,1205
	Eau......................	0,106
	Acide carbonique..........	0,273

En centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.		Calculé pour $C^{12}H^{10}O^8(C^8H^8O^4)$.
C......	51,3	51,0	C......	51,1
H......	7,8	7,9	H.	7,6

Les dosages alcalimétriques conduisent, en moyenne, à 38 pour 100 d'acide environ.

La théorie indique 37,6. On voit qu'il y a une trace de composé supérieur.

II. — *Quercite tributyrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{3}$.

2. En chauffant vers 150 ou 160 degrés la quercite en présence de l'acide butyrique en excès (10 à 15 parties), on obtient facilement la tributyrine, qui représente un terme de stabilité correspondant aux conditions ci-dessus.

Après douze à quinze heures de chauffe, on ouvre les tubes, on sature le liquide et l'on extrait la tributyrine par un procédé tout semblable à celui qui sert à préparer la monobutyrine.

On peut encore séparer la tributyrine par simple addition d'eau au liquide butyrique des tubes.

On précipite ainsi l'éther à l'état d'émulsion, en quelque sorte, qui bientôt est surnagée par la tributyrine rassemblée à la partie supérieure. C'est un corps incristallisable, sirupeux, incolore au moment de sa production; sa saveur est amère. Il est soluble dans l'éther et l'alcool.

La formation de l'éther tributyrique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{13}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}}_{\text{Quercite.}} + \underbrace{3\,C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide butyrique.}} - \underbrace{3\,(H^{2}O^{2})}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{3}}_{\text{Quercite tributyrique.}}$$

Son analyse a fourni les résultats suivants. La combustion à l'oxyde de cuivre donne :

I.	Matière employée	0,238
	Eau	0,178
	Acide carbonique	0,506
II.	Matière employée	0,145
	Eau	0,087
	Acide carbonique	0,305

En centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.		Calculé pour $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{8}4^{3}O^{4})^{3}$.
C......	57,9	57,2	C......	57,7
H......	8,2	8,3	H......	8,02

La saponification par la baryte fournit, d'autre part, 72 pour 100 d'acide en moyenne, au lieu de 70,6 que comporte la théorie.

Il reste donc dans le produit, soit un peu d'acide libre, soit une petite quantité de composé supérieur ; ce qui s'explique facilement eu égard aux conditions dans lesquelles il prend naissance, et aussi à sa consistance sirupeuse, qui ne se prête pas à une purification absolue.

III. — *Quercite pentabutyrique* $C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}$.

En soumettant une seconde fois à l'action de l'acide butyrique en excès les résidus liquides de la préparation de la monobutyrine et de la tributyrine, on obtient la pentabutyrine.

On emploie environ 20 parties d'acide pour 1 partie de composé quercitique, et l'on chauffe pendant quinze heures, à 180 degrés environ.

Le liquide brunit légèrement.

Dans ces conditions, on transforme toute la quercite en composé pentabutyrique.

L'équation de formation est la suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}}_{\text{Quercite.}} - \underbrace{5(H^{2}O^{2})}_{\text{Eau.}} + \underbrace{5(C^{8}H^{8}O^{4})}_{\text{Acide butyrique.}} = \underbrace{C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}}_{\text{Quercite pentabutyrique.}}$$

On la sépare comme la tributyrine, soit en saturant le liquide des tubes au carbonate de potasse, puis à la potasse ; soit en précipitant par l'eau ce même liquide (et, dans ce

cas, la pentabutyrine tombe au fond au lieu de surnager, comme le fait la tributyrine); puis on agite avec une solution alcaline faible.

On reprend par l'éther, qu'on évapore ensuite, et, par dessiccation dans le vide sec, on obtient un corps liquide, sirupeux, très-légèrement teinté, qui n'est autre chose que la pentabutyrine pure.

Ce corps présente une odeur qui m'a paru voisine de celle du beurre de cacao.

Sa saveur est amère; il est très-soluble dans l'éther, fort peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Soumis à l'analyse, il a conduit au nombre ci-dessous :

I.	Matière employée..........	0,290
	Eau......................	0,224
	Acide carbonique..........	0,640
II.	Matière employée..........	0,218
	Eau......................	0,170
	Acide carbonique..........	0,480

En centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.		Calculé pour $C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}$.
C......	60,1	60,0	C......	60,7
H......	8,4	8,5	H......	8,15

Les dosages alcalimétriques fournissent des nombres compris entre 85 et 85,3 pour 100, chiffres très-voisins de 85,6, exigé par la théorie.

On voit qu'ici les résultats concordent exactement avec les données théoriques. La pentabutyrine est donc sensiblement pure.

IV. En résumé, l'acide butyrique éthérifie facilement la quercite, ainsi, du reste, que le faisait prévoir son action sur les autres alcools.

La série des composés butyriques se range donc, terme pour terme, à côté de celle des composés acétiques.

Dans les deux cas, j'ai observé la substitution de l'acide aux éléments de l'eau par nombre impair d'équivalents (1, 3, 5).

Je suis porté à admettre que la substitution paire (2 ou 4 équivalents) pourrait être rapportée à des éthers de la quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$ et non de la quercite.

Chaque fois, en effet, qu'on régénère par saponification la quercite de ses composés acétiques, ou mieux butyriques (plus particulièrement les termes élevés), on obtient, en même temps que la quercite, un composé incristallisable, dont la proportion est d'autant plus grande que l'éther qui lui a donné naissance a été plus longuement soumis à l'action de la chaleur, et aussi que la saponification a été menée plus rapidement.

En prolongeant l'action de l'eau à $+100°$, ce composé repasse à l'état de quercite.

C'est ainsi que se comporte la quercitane, comme on le verra à la fin du Chapitre suivant.

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS OBTENUS AU MOYEN DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique agit sur la quercite de trois manières différentes :

1° S'il est étendu, il la dissout en grande quantité sans l'attaquer sensiblement, même au bain-marie.

Par évaporation, on retrouve la quercite cristallisée, en sorte que c'est l'agent par excellence de dissolution et de purification pour ce corps.

2° Si l'on emploie de l'acide concentré, l'attaque se produit, et l'on obtient les premiers termes de la substitution de l'acide chlorhydrique aux éléments de l'eau.

3° Mais, avec l'acide au maximum de concentration (saturé à zéro et au-dessous), l'attaque précédente, outre qu'elle devient plus profonde et plus complète, s'accompagne d'une déshydratation de la quercite, de sorte que l'on arrive à la quercitane ou plutôt à ses dérivés chlorhydriques.

I. — *Quercite monochlorhydrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)$.

Quand on chauffe au bain-marie pendant plusieurs jours, en tubes scellés, de la quercite avec un excès d'acide saturé vers 10 degrés, le liquide ne change pas d'aspect.

En évaporant à froid dans le vide, avec les précautions convenables, l'eau et l'acide en excès, on voit se produire une abondante cristallisation de quercite.

L'eau mère diluée abandonne à l'éther une petite quantité d'un corps blanc, grenu, cristallin qui offre la composition centésimale de la quercite monochlorhydrique.

Les chiffres que l'analyse lui assigne sont les suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{11}ClO^{8}$.
C........................	39,5	39,4
H........................	7,0	6,3
Cl........................	19,9	19,4

Ce composé est soluble dans l'éther et l'alcool. Ce dernier l'attaque à chaud, de même que l'eau.

Son point de fusion est situé vers 198 à 200 degrés. Dans tous les cas ce corps se produit en très-faible quantité, ou du moins se détruit très-facilement.

II. — *Quercitane monochlorhydrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(HCl)$.

L'eau mère qui a fourni le produit précédent, après épuisement par l'éther, retient encore un produit organique chloré, beaucoup plus stable que le premier, et qu'on sépare facilement de la manière suivante.

On épuise à nouveau par le chloroforme, qui enlève des traces de chlorures alcalins, et l'on évapore à siccité pour se débarrasser de l'éther, du chloroforme et de l'acide chlorhydrique en excès.

On obtient ainsi une masse visqueuse incristallisable, sensiblement incolore à froid, mais qui brunit à chaud.

Ce composé est soluble dans l'alcool absolu, et après deux reprises successives, puis évaporation complète dans le vide sec, il a été analysé et le carbone dosé, comme pour les autres composés chlorés ou bromés, au moyen du chromate de plomb fondu et de l'oxyde de cuivre.

Voici les résultats numériques :

	Matière employée. gr				
I...	0,136	Eau..	0,089	Acide carbonique.	0,2195
II...	0,103	» ..	0,064	» .	0,165
III...	0,118	ont fourni chlorure d'argent......			0,1037
IV...	0,2525	par l'eau de baryte p. 100 de chlore.			21,7

En centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^{12}H^6O^6(HCl)$.
C........	43,8	43,68	»	»	43,7
H........	7,2	6,8	»	»	5,47
Cl........	»	»	21,6	21,7	21,5

Si l'on répète la même expérience avec de l'acide saturé au-dessous de zéro (D = 1,23), le résultat est semblable, à cela près qu'au lieu des $\frac{9}{10}$ environ de quercite recueillie à l'état cristallisé, on n'en retrouve guère que 7 ou 8 dixièmes, le surplus passant à l'état de composé chlorhydrique incristallisable, identique à celui qui vient d'être décrit, et qui est insoluble dans l'éther.

Ce corps est déliquescent, sa saveur est très-sucrée ; il correspond, comme on voit, à l'éther monochlorhydrique de la quercitane. Ce composé appartient à une classe toute différente. Il ne s'agit, pour le moment, que d'établir sa nature et sa formation dans les conditions ci-dessus. On y reviendra dans le Chapitre suivant.

III. — *Quercite trichlorhydrique* $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(HCl)^3$.

Au lieu de chauffer au bain-marie, si l'on élève la température, la substitution chlorhydrique s'accentue ; en outre la liqueur cesse d'être incolore ; elle rougit, brunit, ou même noircit d'autant plus que l'acide employé est plus concentré et la température plus élevée.

On a chauffé de préférence de 120 à 140 degrés, attendu qu'à partir de 160 degrés et au delà, il se produit de fréquentes explosions.

Au bout de douze heures de chauffe à 115 degrés on a, en premier lieu, ouvert les tubes, distillé les $\frac{4}{5}$ de l'acide en excès, étendu d'un peu d'eau et épuisé par l'éther qui s'empare d'un composé légèrement teinté.

Ce corps cristallise par évaporation en longues aiguilles aplaties dont la couleur se fonce au contact de l'air.

Ce produit est fusible vers 155 degrés. Après dessiccation convenable, il a été analysé et son chlore dosé directement, puis par l'eau de baryte.

Les chiffres conduisent à un éther trichlorhydrique de la quercite, avec mélange d'une trace de composé chloré supérieur.

En effet, $0^{gr},112$ de matière ont fourni, par combustion, au chromate de plomb et à l'oxyde de cuivre :

Acide carbonique...........	0,1365
Eau......................	0,051

En centièmes :

C.	33,2
H.	5,0

D'autre part, les dosages de chlore donnent, par la méthode directe : 49,4 ; et par la baryte : 50 environ. Pour $C^{12}H^6O^4(HCl)^3$, la théorie indique $C = 33,1$; $H = 4,1$; $Cl = 48,9$.

Le rendement n'est pas très-considérable : un tiers au plus de la quercite employée entre dans la combinaison, la moitié se retrouve inaltérée, le reste paraît fournir un éther de la quercitane.

IV. — *Quercite pentachlorhydrique* $C^{12}H^2(HCl)^5$.

Pour arriver au composé saturé d'acide chlorhydrique, j'ai réitéré l'action de l'acide sur le produit trichlorhydrique ci-dessus d'une part, et d'autre part sur le liquide qui reste après le traitement par l'éther.

Dans le premier cas on obtient, toujours au moyen de l'éther, un produit cristallisé en longues aiguilles minces, d'un jaune clair, fusibles à + 102° environ.

Il a donné les résultats suivants (*voir* ci-dessous le tableau, analyses I et IV) :

I. Matière employée	0,122
Acide carbonique	0,1135
Eau	9,036

Dans le second cas, on a obtenu un produit en cristaux plus courts, fusibles vers 104 degrés (moins pur que le précédent). Il a fourni les chiffres consignés au tableau ci-dessous (analyses II et III) :

II. Matière employée	0,135
Acide carbonique	0,147
Eau	0,080

D'autre part, le chlore dosé directement, puis par l'eau de baryte, s'élève de 69 à 70 centièmes; ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé				Calculé pour $C^{22}H^{1}(HCl)^{5}$. Quercite pentachlorhydrique.
	I.	II.	III.	IV.	
C....	27,92	29,6	»	»	28,07
H...	3,0	»	»	»	2,72
Cl...	»	»	69,7	70,0	69,21

Ces résultats établissent que ce composé est entièrement exempt d'oxygène.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

La composition centésimale s'accorde complétement avec celle de la quercite pentachlorhydrique. En outre, il n'est pas sans intérêt de remarquer que sa formule brute $C^{12}H^{7}Cl^{5}$ le rapproche de très-près de l'hexachlorure $C^{12}H^{6}Cl^{6}$.

Il suffit, en effet (sauf isomérie probable), de remplacer un chlore par un hydrogène pour passer de l'un à l'autre.

Je me propose de revenir prochainement sur ce point.

Enfin il ne me paraît pas impossible qu'il existe aussi dans les résidus un composé quadrichloré, bien que je n'aie pas cherché à l'isoler en particulier, mes recherches ayant eu surtout pour but d'atteindre le composé pentachloré qui représente le terme de la réaction.

Ce produit tétrachloré pourrait sans doute être rattaché à la quercitane, qui doit être tétratomique si l'on en juge par les analogies. Bien entendu, c'est un point de vue à élucider et à vérifier expérimentalement plus tard.

CHAPITRE IV.

DÉRIVÉS DE LA QUERCITANE.

Quand l'éther n'enlève plus rien à la liqueur chlorhydrique qui a fourni la pentachlorhydrine, on évapore en consistance sirupeuse.

La liqueur se fonce, elle brunit et finit par noircir. On termine la dessiccation sous la cloche dans le vide, et l'on reprend le corps par l'alcool à 90 ou 92 degrés environ, et à froid. Il se dissout en presque totalité.

Le filtre sépare simplement un faible résidu insoluble. On reprend à nouveau par l'alcool absolu, et, en évaporant une dernière fois, on arrive à une masse visqueuse déliquescente, qui n'est en somme autre chose que le composé décrit plus haut sous le nom de *quercitane monochlorhydrique*. Sa teneur en carbone est sensiblement la même, et il suffit à cet égard de se reporter aux chiffres inscrits à la page 55.

On peut même dire que c'est, en définitive, le produit principal qui résulte de ce traitement à l'acide concentré, car il correspond au moins aux deux tiers de la quercite employée. Sa formation aux dépens de la quercite peut se représenter par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}} + HCl - 2(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^3(HCl)}_{\text{Quercitane monochlorhydrique.}}$$

Quercitane $C^{12}H^{10}O^8$.

Saponifié par l'eau de baryte, puis neutralisé exactement par l'acide sulfurique (ce qui permet de doser 21,8 pour 100 de chlore), le composé ci-dessus fournit par évaporation convenable un corps nouveau, sensiblement incolore et incristallisable.

Ce composé, légèrement déliquescent, est soluble en presque totalité dans l'alcool (le résidu est de la quercite).

Après deux redissolutions dans l'alcool absolu, à froid, et dessiccation dans le vide sec, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
I...........	0,149	0,268	0,097
II...........	0,059	0,107	0,0375

nombres qui conduisent à assigner précisément au produit ci-dessus la formule de la quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$.

Traduits en centièmes, ils donnent en effet :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{12}H^{10}O^{8}$.
	I.	II.		
C........	49,1	49,40	C....	49,31
H.......	7,2	7,07	H....	6,85

C'est un corps neutre, incolore, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, mais assez avide d'eau pour s'hydrater, quand on abandonne à elle-même une solution de cette substance dans l'alcool à 85 degrés et même 90 degrés C.

Pouvoir rotatoire. — Cette transformation rapide laisse planer une incertitude sur la valeur du pouvoir rotatoire (la quercitane est dextrogyre) qui a été mesuré en solution alcoolique.

Dans tous les cas, ce pouvoir rotatoire, qui est faible, ne dépasse pas le quart de celui de la quercite.

La quercitane se produit donc ici par une réaction régulière. Nous avons vu d'ailleurs, notamment à propos de la distillation sèche (p. 29), et aussi (p. 46 et 53) dans l'histoire des composés acétiques et butyriques, divers indices de la présence de cet anhydride, qu'on peut rapprocher des faits énoncés plus haut.

TROISIÈME PARTIE.

Cette troisième Partie comprend :
Chapitre I. — Action de l'acide bromhydrique.
Chapitre II. — Action de l'acide iodhydrique.
Elle se termine par le Résumé et les Conclusions.

CHAPITRE PREMIER.

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE.

Cet acide intermédiaire, comme toujours, entre l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique se rapproche cependant davantage du dernier.

1. La quercite se dissout facilement dans l'acide bromhydrique concentré; ce corps, de même que l'acide chlorhydrique, dissout abondamment la quercite.

L'acide employé était saturé à zéro ($D = 1,70$).

En prenant, à la température ambiante, 1 partie de quercite et 1 à 3 parties d'acide, on a observé une variation thermique de 2 degrés environ. Il est donc vraisemblable qu'il y a formation de bromhydrate de quercite, mais il n'a pas été possible de l'amener à cristallisation. On obtient seulement après un séjour de plusieurs semaines dans le vide, en présence de la chaux vive, une masse visqueuse rougeâtre de composition complexe.

2. Si l'on élève la température, en opérant au bain-marie par exemple, on peut chauffer quatre à cinq jours sans que le liquide change d'aspect.

A l'ouverture des tubes il n'y a point de pression et, si l'on enlève par distillation les $\frac{4}{5}$ environ de l'acide libre, puis qu'on évapore le résidu sous la cloche dans le vide, en présence de l'acide sulfurique et de la chaux vive, on obtient encore un produit visqueux, incristallisable et transparent.

Ce composé, plus foncé que le précédent, mais au reste d'apparence toute semblable, fournit par l'éther un produit soluble (peu abondant, il est vrai), mais qui n'existait pas précédemment dans le composé préparé à la température ordinaire ou vers 50 et 60 degrés au plus.

Pour retirer ce produit, soluble dans l'éther, il faut éviter de faire agir ce dissolvant directement sur la liqueur bromhydrique, sans quoi la température s'élève, il y a formation d'éther bromhydrique et la quercite cristallise abondamment. Pour échapper à cette réaction secondaire, il faut étendre préalablement la liqueur avec de l'eau, puis faire agir l'éther jusqu'à épuisement.

On obtient par évaporation de cet éther un corps blanc, grenu, cristallin, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce sont là en définitive des conditions tout à fait analogues à celles où la monochlorhydrine prend naissance.

Le composé ainsi préparé donne à l'analyse des chiffres qui concordent assez bien avec ceux de la quercite monobromhydrique. Toutefois la teneur en brome est toujours un peu supérieure à celle qu'indique la théorie (35,6 au lieu de 35,2).

Si l'on sature alors le liquide épuisé par l'éther au moyen de carbonate de potasse en léger excès, puis qu'on agite avec de nouvel éther, on voit le liquide passer au rouge rosé, et l'éther dissout des traces d'un corps teinté en rose, que nous retrouverons en plus grande abondance dans l'opération suivante.

Ces résultats sont assez comparables à ceux qu'on obtient avec l'acide chlorhydrique.

Il est probable que dans ces conditions il y a formation de monobromhydrine et de quercitane monobromhydrique qui force un peu les chiffres des dosages de brome.

Ce parallélisme avec l'acide chlorhydrique ne se pour-

suit pas dès qu'on élève la température au delà de 100 degrés.

3. Quand on cherche à fixer sur la quercite plusieurs molécules d'acide bromhydrique, le caractère de la réaction change complétement.

Au lieu d'employer le bain-marie, on chauffe alors vers 125-135 degrés la quercite avec un excès d'acide (15 parties environ), pendant une douzaine d'heures. On voit, en retirant les tubes du bain d'huile, que la matière est considérablement colorée et même charbonnée toutes les fois qu'on a atteint 145 degrés, en même temps qu'une odeur manifeste de benzine et de phénol peut être facilement constatée à l'ouverture des tubes.

Le liquide acide peut être traité de deux manières :

(*a*) En premier lieu on peut neutraliser par le carbonate de potasse et épuiser par l'éther. Ce véhicule s'empare d'une quantité notable d'un corps, à peine teinté d'abord, présentant une forte odeur de phénol. La liqueur aqueuse se colore elle-même et brunit manifestement au contact de l'air. Quant au produit entraîné par l'éther, ce corps, qui se fonce à l'air, en passant par la couleur pourpre, puis violacée, enfin brunâtre, contient en moyenne 66,8 pour 100 de brome dosé à l'état de bromure d'argent. Mais ce brome est, en partie au moins, substitué à l'hydrogène, en sorte que, par saponification à l'eau de baryte, on trouve seulement 40 à 41 pour 100.

Ce n'est donc point de la quercite tribromhydrique qui se produit dans ces circonstances, mais un corps bromosubstitué de composition voisine.

L'action de l'acide bromhydrique se sépare ici complétement de celle de l'acide chlorhydrique qui fournit par substitution pure et simple de $(HCl)^n$ à $(H^2O^2)^n$ la trichlorhydrine, et même la pentachlorhydrine $C^{12}H^7Cl^5$.

La tribromhydrine, sans doute instable en présence de

l'action réductrice de l'acide bromhydrique, cède la place à un composé bromosubstitué, représentant un équilibre plus solide : il suffit pour cela d'une simple perte d'hydrogène.

En effet,

$$C^{12}H^{12}O^{10} + 3(H\,Br) - 3(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^9Br^3O^4}_{\text{Quercite tribromhydrique.}}$$

Cette dernière, perdant de l'hydrogène 3 H^2, donne naissance au corps $C^{12}H^3Br^3O^4$, qui n'est autre que la tribromohydroquinone et même ultérieurement à la tribromoquinone $C^{12}HBr^3O^4$, qui paraît la plus stable dans ces conditions.

$$C^{12}H^9Br^3\,O^4 - 3H^2 = \underbrace{C^{12}H^3Br^3O^4}_{\text{Tribromohydroquinone.}} = H^2 + \underbrace{C^{13}HBr^3O^4}_{\text{Quinone tribromée.}}$$

On passe ainsi nettement dans la série aromatique. La réduction, d'ailleurs, ne s'arrête pas là et l'on arrive au phénol, et même à la benzine, pour peu qu'on insiste sur l'action de l'acide bromhydrique concentré, ainsi que nous le verrons plus loin.

(*b*) Au lieu de saturer par le carbonate de potasse, on peut distiller directement, en ayant soin de refroidir les vapeurs au moyen d'un réfrigérant Liebig, dans lequel, à la température de l'ébullition de l'acide bromhydrique aqueux, c'est-à-dire à 125 degrés environ, on voit se condenser en petite quantité un corps blanc, cristallisé en fines aiguilles, fusibles partie à 70-72 degrés, partie à 88 degrés environ.

Ce corps est insoluble dans l'eau, même chargée d'acide bromhydrique, soluble dans l'éther, qui paraît lui enlever du brome, peut-être à la faveur d'un peu de phénol entraîné. En tout cas, le point de fusion s'abaisse de 88 à 71 degrés environ, et le liquide épuisé par l'éther fournit une solution éthérée d'un beau jaune d'or qui donne, par

l'évaporation, des aiguilles de deux espèces avec forte odeur phéniquée.

Ces aiguilles restent souillées d'un composé liquide, qui ne disparaît pas après un séjour de plusieurs jours dans le vide sec, et qui n'est autre vraisemblablement qu'un peu de phénol retenant une trace d'eau.

4. J'ai cherché alors à pousser à son terme l'action de l'acide bromhydrique, et j'ai chauffé d'abord vers 160-165 degrés, en employant 20 parties d'acide saturé à zéro pour une partie de quercite.

Au bout de douze heures, on retire les tubes. Leur contenu est noirci, et à l'ouverture on constate une légère pression. Il se dégage des gaz à odeur de benzine et de phénol qu'il suffit de recueillir dans l'acide nitrique fumant pour produire manifestement l'odeur de mirbane.

L'action réductrice est donc poussée presque à son terme et nous trouvons ici des résultats tout semblables à ceux de l'acide iodhydrique dont il sera question plus loin.

Soumis à la distillation, le liquide des tubes a donné immédiatement dans le réfrigérant une cristallisation blanche, aiguillée, à odeur de phénol, *rougissant à l'air*.

Ce corps fond vers 88 degrés. Repris par l'éther qui se colore en jaune d'or, on obtient par évaporation un composé fusible vers 73 degrés.

C'est en définitive le résultat principal de l'action de l'acide bromhydrique employé dans ces conditions. On l'obtient également quand on soumet de nouveau à l'action de l'acide les résidus des traitements antérieurs. Dans ce cas, il suffit de chauffer aux environs de 115 degrés pendant douze heures.

Ce résultat est dû, selon toute vraisemblance, à la formation d'une combinaison du phénol avec la quinone, signalée déjà par M. Wichelhaus sous le nom de *phénoquinone,* fusible à 71 degrés environ.

La présence de ce composé suffit pour expliquer les colo-

rations observées maintes fois en pareille circonstance sans qu'il soit pour cela besoin d'admettre la présence de la résorcine.

J'ai vainement cherché d'ailleurs à caractériser ce corps dans les produits de la distillation sèche, ou dans ceux de l'action de la potasse ou de l'acide iodhydrique, sans pouvoir y parvenir.

Il m'a été impossible notamment d'obtenir avec l'anhydride phtalique la fluorescence bien connue et si caractéristique de la phtaléine de la résorcine $C^{40}H^{12}O^{10}$.

Je n'ai pas non plus trouvé plus de quatre équivalents de brome fixés sur la molécule, alors que la pentabromorésorcine, fusible à 113°,5, en contient cinq.

Les points de fusion 88 et 113 degrés, constatés sur certains produits bromés, s'expliquent parfaitement à partir de la quinone, ainsi que cela résulte d'une étude spéciale, faite à cette occasion sur les dérivés bromo-substitués de l'hydroquinone et de la quinone, mais dont l'exposé à cette place constituerait un hors-d'œuvre.

Il est évident que la complexité de ces recherches délicates, au courant desquelles on peut rencontrer à la fois les dérivés, souvent encore inconnus à l'heure actuelle, des trois isomères qui répondent à la formule $C^{12}H^6O^4$, hydroquinone, résorcine et pyrocatéchine (lesquels sont susceptibles peut-être de se transformer les uns dans les autres), m'impose une grande réserve. Je ne puis donc dire qu'une chose, c'est que je n'ai pu constater avec netteté jusqu'à présent aucune des réactions caractéristiques de la résorcine, ni de la pyrocatéchine, et cela au moyen de quatre méthodes différentes, à savoir en soumettant la quercite à l'action soit de la chaleur, de la potasse fondante, de l'acide bromhydrique, ou bien enfin de l'acide iodhydrique; tandis que dans tous les cas l'hydroquinone et la quinone ont fourni des indices non douteux de leur présence.

Dans le cas actuel, les composés quinoniques se sont manifestés : 1° par la production de deux composés bromés, l'un $C^{12}H^2Br^2O^4$, fusible à + 88°; l'autre, $C^{12}HBr^3O^4$, fusible vers 108 degrés ; lesquels, sous l'influence du brome et de l'acide bromhydrique à chaud, ne donnent que du bromanile $C^{12}Br^4O^4$, alors que la résorcine dans les mêmes conditions fournit la pentabromorésorcine, fusible à + 113°,5;

2° Par la production des traces d'hydroquinone verte;

3° Par celle du composé de Wichelhaus, ou phénoquinone, fusible à + 71°, lequel paraît représenter également un terme de stabilité, ou tout au moins que sa volatilité soustrait à une action plus profonde.

L'hydroquinone et la quinone apparaissent donc ici encore, comme terme de passage entre la quercite et la benzine.

Cette discussion offre à mon sens quelque importance, attendu que, en rapprochant les résultats qui précèdent des renseignements fournis par l'action de la chaleur et de la potasse, on est conduit à faire dériver la quercite, non-seulement de la benzine, mais de la quinone elle-même, ce qui précise singulièrement ses origines et fournit des indications précieuses pour les essais à tenter en vue d'effectuer la synthèse de ce produit.

Ces tentatives, je n'ai pas besoin de le dire, sont actuellement entamées et je les poursuis activement; mais, comme elles sont encore en cours d'exécution, j'attends, avant d'en parler, que les résultats soient positifs et dégagés de toute incertitude.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE.

1. On sait tout le parti qu'on tire, en Chimie organique, de l'emploi raisonné de l'acide iodhydrique en solution concentrée.

Dès l'année 1857, les travaux de M. Berthelot sur l'action réductrice de l'iodure de phosphore, celle de l'iodure de potassium et même de l'acide iodhydrique, ont ouvert la voie [1].

MM. Erlenmeyer et Wanklin se sont ensuite servis de l'acide iodhydrique pour changer la mannite, puis la dulcite, en éther isohexyliodhydrique [2].

M. de Luynes est passé, de la même manière, de l'érythrite à l'alcool butylique [3].

Ces réactions diverses ont établi la constitution de ces différents corps et contribué puissamment à définir leur formule.

Enfin M. Berthelot, en 1869-1870, reprenant dans un travail d'ensemble l'action de l'acide iodhydrique en Chimie organique, en a fait sortir l'admirable *Méthode générale de réduction et de saturation,* insérée aux *Annales de Chimie et de Physique* (4e série, t. XX, p. 485, et *Bulletin de la Société chimique,* t. IX, p. 17; etc.)

Guidé par ces mémorables travaux, j'ai cherché à utiliser le même agent pour élucider la constitution de la quercite, et je me suis placé tout d'abord dans les conditions indiquées comme les plus favorables pour l'attaque des principes sucrés en particulier.

C'est ainsi que, conformément aux indications de M. G. Bouchardat, qui a repris l'étude de l'action de l'acide iodhydrique sur la dulcite [4] et précisé les conditions dans lesquelles elle s'effectue avec le plus de netteté, j'ai fait réagir sur 10 grammes de quercite 400 grammes environ

---

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique,* t. LII, p. 440; 1857 (*Réduction de la glycérine à l'état d'éther allyliodhydrique*). Les auteurs emploient l'iodure de phosphore, en faisant remarquer qu'il équivaut à l'acide iodhydrique lui-même.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXV, p. 364; 1861.

(3) Même recueil, 4e série, t. II, p. 385; 1864.

(4) G. Bouchardat (Thèses de la Faculté des Sciences), *Sur la dulcite.*

(200 centimètres cubes) d'acide saturé à zéro; mais je n'ai pas tardé à me convaincre que la quercite se comporte d'une manière toute différente de ce qu'on observe avec la mannite et la dulcite. Le dépôt d'iode, loin d'être abondant, est au contraire des plus faibles. L'acide se dégage en torrents à l'état gazeux, la température monte lentement jusqu'à + 127°. De plus, c'est à peine si l'on voit se former, sur les parois du récipient refroidi, quelques stries huileuses, et quand on neutralise le liquide distillé, pour rechercher l'éther iodhydrique, qui est en définitive le but de l'opération, c'est à grand'peine qu'on en peut réunir quelques traces.

Encore faut-il pour cela recourir à l'emploi de l'éther ordinaire, qui s'empare en effet, par agitation avec le liquide neutralisé, d'une quantité très-faible d'un composé iodé, incolore au moment de sa préparation, mais qui jaunit rapidement sous l'influence de la lumière.

Après expulsion de l'éther, ce liquide a été soumis à la distillation fractionnée. On voit le thermomètre monter à + 110°, puis la colonne mercurielle se ralentir aux environs de + 120°, pour s'élever de nouveau et se fixer entre 150 et 160 degrés. A ce moment le produit se décompose et, vers 170 degrés, il ne passe presque plus rien.

On voit combien cet ensemble de faits accentue la dissemblance entre la quercite et la mannite ou la dulcite.

Sans parler en effet de la différence du rendement, l'éther isohexyliodhydrique tiré de la mannite passe en presque totalité entre 165 et 175 degrés.

Enfin l'examen du résidu resté dans la cornue m'a démontré que, même en maintenant l'action de la chaleur pendant deux heures à 125 à 127 degrés, on retrouve en grande quantité de la quercite inaltérée.

Je n'ai obtenu, d'autre part, aucun gaz permanent en quantité notable; mais mon attention s'est trouvée attirée

tout d'abord par l'odeur d'huile légère de houille qu'offrent les liquides distillés, après neutralisation exacte.

C'est alors que j'ai modifié l'appareil ainsi que la conduite de l'opération, pour mieux l'appliquer aux exigences de cette situation spéciale.

2. Il s'agissait, pour suivre de plus près les choses, en premier lieu, de prolonger l'action de l'acide iodhydrique à $+127^{\circ}$ sur la quercite; en second lieu, de pouvoir recueillir et examiner séparément les différents produits de la réaction.

Ces indications sont réalisées au moyen des dispositions suivantes.

L'appareil se compose d'un ballon dans lequel on introduit la quercite avec l'acide iodhydrique concentré, et qu'on soumet à l'action d'une chaleur modérée.

Ce ballon, muni d'un thermomètre, communique avec un réfrigérant, dans lequel on se contente de mettre de l'eau, sans renouveler ce liquide qui s'échauffe progressivement pendant la durée de l'opération jusque vers 100 degrés à peu près. On condense ainsi et l'on fait refluer dans le ballon tous les composés volatils dont le point d'ébullition est notablement supérieur à 100 degrés.

Un dispositif très-simple permet d'ailleurs de séparer, sans arrêter l'opération, telle partie que l'on veut du liquide condensé dans le réfrigérant ascendant.

Au sortir de ce réfrigérant, les vapeurs sont conduites dans un flacon laveur, où l'acide iodhydrique en excès est retenu par un peu d'eau.

Après quoi, les produits volatils traversent premièrement un réfrigérant Liebig soigneusement refroidi, et enfin un tube en U, entouré d'un mélange de glace et de sel, dans lequel la condensation est aussi complète que possible. Ce qui échappe à cette condensation, à savoir des gaz permanents chargés de vapeurs des composés volatils (on

a opéré suivant les cas dans un courant d'hydrogène, d'azote ou d'acide carbonique), est conduit par un tube de dégagement dans une terrine pleine d'eau, où l'on peut à volonté les recueillir et les étudier.

Il est facile de se rendre compte du fonctionnement de cet appareil, qui permet de prolonger l'action de l'acide iodhydrique sur la quercite et qui sépare dans le réfrigérant ascendant les composés iodés, en même temps qu'il arrête dans le flacon laveur l'acide iodhydrique en excès, et qu'il condense enfin, dans les dernières parties, tout ce qui n'est pas gazeux à — 15° environ.

Disons tout de suite que, dans un courant d'hydrogène par exemple, le gaz qui se dégage de l'extrémité de l'appareil sent fortement la benzine et brûle avec une flamme éclairante.

L'opération doit être conduite avec lenteur. Elle représente environ six heures de chauffe, les proportions employées étant environ 10 grammes de quercite et 500 grammes d'acide concentré.

La première action se manifeste par la production de taches huileuses à la surface du mélange ([1]).

Bientôt des stries huileuses blanchâtres apparaissent dans le réfrigérant ascendant; ces stries semblent ensuite diminuer, et, en maintenant toujours la température à + 127° dans le ballon, on voit se condenser dans le tube en U, plongé dans la glace et le sel, un corps solide, blanc, cristallisé, qui fond aussitôt qu'on amène le tube à la température ambiante, pour se solidifier de nouveau dès qu'on le plonge dans le mélange réfrigérant.

Ce produit, recueilli soigneusement et neutralisé avec attention, a été soumis à la distillation fractionnée.

([1]) Si la quercite est impure, et retient notamment des sulfates, il y a, dès les premiers moments de l'attaque, dégagement abondant d'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à ses propriétés spéciales.

Il commence à bouillir vers 60 degrés, mais il passe fort peu de chose jusqu'à 70 degrés. Le thermomètre monte alors jusqu'à 78 degrés, puis se fixe entre 80 et 82 degrés : c'est le produit principal, c'est la *benzine*, qui représente au moins les $\frac{7}{10}$ en poids du liquide total.

A partir de 85 degrés, le thermomètre s'élève rapidement, et il passe, entre 110 et 160 degrés, une petite quantité d'un composé iodé, dont nous avons parlé déjà (p. 69) et dont nous nous occuperons plus loin.

Le liquide, volatil entre 60 et 70 degrés, me paraît résulter de l'action de l'acide iodhydrique en grand excès sur certains composés iodés représentant des éthers iodhydriques de la quercite ou de la quercitane, ou encore de produits de déshydratation plus avancée. Ce corps, qui se rattache à un hexylène, ou à un hydrure d'hexylène, se rencontre ici seulement à l'état de traces.

Quant à la benzine, après purification par cristallisation et redistillation entre 80 à 81 degrés, elle a été transformée intégralement en nitrobenzine par l'acide nitrique fumant; et ce dernier composé, sous l'influence du fer et de l'acide acétique, a donné naissance à l'aniline, avec une netteté telle, que deux gouttes de carbure initial ont fourni très-facilement, et à six reprises différentes, la coloration bleu violacé par l'hypochlorite de chaux dilué.

3. Venons maintenant à l'examen des stries huileuses qui se forment en petite quantité pendant la distillation sur les parties froides de l'appareil.

Nous avons vu déjà que le procédé ordinaire, par traitement à l'éther des liquides distillés, préalablement saturés avec précaution, a fourni un liquide passant à la distillation, principalement entre 110 et 170 degrés.

Dans l'appareil modifié décrit plus haut, on peut, au moyen d'un tube à boule et à robinet, séparer ces stries

huileuses au fur et à mesure de leur production. C'est ce qui a été fait.

On a recueilli de la sorte directement un liquide huileux, sensiblement incolore, après neutralisation attentive. Ce liquide surnage la solution iodhydrique; mais l'addition de quelques gouttes d'eau le fait tomber à la partie inférieure. A ce moment, la densité de l'acide iodhydrique est 1,45; celle du produit complexe est donc voisine de 1,50.

La lumière le décompose rapidement.

Il a été isolé, neutralisé, puis distillé. Son odeur est pénétrante; c'est un mélange complexe, comme il est facile de le prévoir. Le thermomètre n'offre guère de point d'ébullition un peu stable. Le liquide commence à bouillir vers 80 degrés, puis la température s'élève rapidement vers 130 degrés; un nouveau point se remarque vers 150 degrés. La grande majorité du produit passe avant 160 degrés. Le résidu, très-faible, donne encore quelques traces de vapeurs vers 200 degrés, et même un peu au-dessus.

La portion volatile entre 110 et 160 degrés, réunie aux produits d'origine et de volatilité semblables, a été soumise de nouveau à l'action de l'acide iodhydrique (30 à 40 parties) saturé au-dessous de zéro, mais en tubes scellés cette fois. On a chauffé vers 200 degrés pendant vingt-quatre heures environ.

En retirant les tubes, on constate la formation, à la partie supérieure, d'une couche presque incolore, dont le volume représente sensiblement celui du composé iodé mis en présence de l'acide.

L'ouverture des tubes est assez délicate à effectuer, eu égard à la pression très-grande qui se produit.

Les gaz qui s'échappent brûlent avec une flamme éclairante. L'odeur en est assez agréable.

Le liquide lui-même est très-légèrement teinté d'iode,

ce qui fait présumer déjà l'absence presque complète de la benzine. Il ne se combine pas sensiblement au brome.

On l'a ensuite fractionné avec précaution. Il commence à bouillir vers 60 degrés; la presque totalité passe aux environs de 65 degrés, et à 70 degrés il ne reste plus rien du tout. Les dernières portions ont été soumises à l'action de l'acide nitrique fumant, qui n'absorbe rien. Ce liquide est donc exempt de benzine.

La combustion à l'oxyde de cuivre a fourni :

I.	Matière employée..........	0,126
	Eau......................	0,192
	Acide carbonique..........	0,391
II.	Matière employée..........	0,1515
	Eau......................	0,240
	Acide carbonique..........	0,469

En centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour ($C^{12}H^{14}$).
	I.	II.		
C.......	84,5	84,1	C.......	83,72
H.......	17,0	16,8	H.......	16,28

C'est donc bien un carbure gras [hydrure d'hexylène ($C^{12}H^{14}$) mélangé d'un peu d'hexylène ($C^{12}H^{12}$)].

C'est ce que vient confirmer d'ailleurs la densité de vapeur prise par le procédé d'Hofmann.

Les données sont les suivantes :

Poids de la matière π................	$0^{gr},0525$
Volume de la vapeur à + 100 degrés V..	$64^{cc},4$
Hauteur barométrique H..............	763^{mm}
Hauteur du mercure dans l'appareil h ...	538^{mm}
Tension de la vapeur mercurielle.......	$0^{mm},7$

ce qui conduit à D = 2,99.

La théorie indique 2,97.

Ces expériences, comme on le voit, sont en parfait ac-

cord avec celles qui ont servi à M. Berthelot pour établir le passage régulier et gradué entre la série grasse et la série aromatique au moyen de l'acide iodhydrique ([1]).

La réduction paraît seulement un peu plus facile dans le cas qui nous occupe, attendu que le corps à réduire n'est pas ici la benzine ou le phénol, mais bien un iodure, probablement alcoolique, appartenant à un composé dont la saturation relative se rapproche déjà beaucoup de la série grasse ([2]), s'il ne lui appartient en effet.

4. Après qu'on a enlevé aux produits distillés et neutralisés leurs composés solubles dans l'éther, la liqueur peut encore fournir certains indices, dont je dirai maintenant quelques mots.

Au lieu d'opérer sur une liqueur neutre, on lui rend une réaction légèrement acide par une légère addition de liquide iodhydrique, et, après quelques instants, on épuise à nouveau par l'éther.

Ce liquide se charge alors d'une petite quantité de produits, dont l'odeur se rapproche, jusqu'à se confondre avec celle, bien connue, du phénol. Le résidu de l'évaporation, mis en contact avec la peau, la blanchit absolument comme le fait l'acide phénique lui-même. Enfin, le produit lui-même, et aussi l'eau mère qui lui a donné naissance, d'incolores qu'ils étaient sensiblement, ne tardent pas à passer au rouge de plus en plus accentué. Ce que nous avons dit de ces colorations à propos de l'acide bromhydrique me dispense d'insister sur ce point.

([1]) Berthelot, *loc. cit.* (*Méthode universelle de réduction et d'hydrogénation des matières organiques*).

([2]) Depuis la publication de ces résultats, M. Berthelot a repris à nouveau ses expériences sur la benzine, et démontré, avec l'autorité si grande qui lui appartient, que les choses se passent exactement comme il l'avait annoncé d'abord (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, novembre 1877).

5. Arrivons maintenant à l'examen de la partie (fort abondante) qui demeure dans le ballon soumis à l'action de la chaleur jusqu'à la température de 127 degrés environ.

Quand la production de la benzine se ralentit notablement (ce qui tient à ce que la concentration de l'acide iodhydrique est devenue trop faible), on distille le résidu et on le répartit ainsi en deux portions.

La première est formée par tout ce qui passe jusqu'à 135 degrés à peu près ; la seconde, beaucoup moins abondante, par ce qui reste alors dans la cornue. Ces deux liquides ont été examinés séparément ; ils dégagent tous deux une forte odeur de carbures aromatiques.

Quand le liquide distillé a été neutralisé avec grand soin, en évitant l'échauffement autant que possible, il présente une odeur éthérée très-marquée, sans pourtant que l'éther se précipite et se sépare.

La liqueur légèrement alcaline a été agitée avec de l'éther ordinaire, qui a été ensuite séparé et séché. Cet éther, d'abord incolore, ne tarde pas à jaunir à la lumière.

Au bain-marie, après distillation de l'éther ordinaire, on a eu un résidu brun, qui noircit assez vite. Ce résidu est constitué par un composé iodé, peu soluble dans l'eau, et tout à fait semblable, sinon identique, avec le liquide iodé complexe qu'on avait obtenu précédemment dans la séparation des produits de reflux.

Il passe à la distillation entre les mêmes limites de température, c'est-à-dire entre 110 et 175 degrés environ. Soumis à l'action de l'acide iodhydrique concentré en tubes scellés, il a fourni également de l'hydrure d'hexylène.

L'action réductrice se poursuit donc toujours dans le même sens, ce qui montre bien la nécessité de prolonger l'action de l'acide iodhydrique. Mais le composé iodé n'est

pas le seul qui se dissolve dans l'éther agité avec la solution alcaline. En effet, l'évaporation rapide de l'éther laisse comme résidu des aiguilles, dont la couleur jaune verdâtre a fait penser à la quinone ou à l'un de ses dérivés.

Pour séparer le composé quinonique du corps iodé, le résidu de l'évaporation de l'éther a été traité par une lessive alcaline faible, qui enlève la quinone, en laissant un liquide iodé brun foncé. La solution aqueuse cède ensuite son produit à l'éther, qui l'abandonne par évaporation à l'état de fines aiguilles d'un jaune très-accentué, volatiles en partie à la température ordinaire.

L'odeur piquante de ce corps, sa forme cristalline, enfin son point de fusion, situé vers 114 degrés, en même temps que sa solubilité dans l'eau et dans l'éther, me portent à admettre que c'est bien la quinone $C^{12}H^4O^4$, peut-être mêlée à un peu d'hydroquinone $C^{12}H^6O^4$, avec des traces de produit iodé.

6. Au surplus la quinone et l'hydroquinone s'obtiennent directement au moyen de la quercite et dans les mêmes conditions que celles où elles prennent naissance quand on chauffe l'acide quinique avec l'acide sulfurique et l'oxyde de manganèse.

Par conséquent, cette formation, considérée jusqu'ici comme caractéristique de la présence de l'acide quinique, devra s'appliquer au même titre à la quercite, dont l'existence devient ainsi possible, sinon probable, dans les produits végétaux étudiés par MM. Woskresensky, Stenhouse, Stædeler, etc.

Cette réaction n'est pas limitée à l'acide quinique et à la quercite seulement, d'autres corps la fournissent également. J'ajouterai aussi que, pour l'obtenir, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'acide sulfurique et au bioxyde de manganèse; il est préférable souvent de se servir

de poudre de zinc, mais c'est là un sujet sur lequel je me propose de revenir plus tard.

7. En dehors des produits énumérés plus haut, il convient de signaler encore un composé neutre au tournesol, qui brunit fortement à l'air en présence des alcalis. Dans ce cas, il y a en même temps absorption d'oxygène, en sorte que ce corps doit être un dioxyphénol isomère, sinon identique, avec l'acide pyrogallique $C^{12}H^6O^6$. C'est, selon toute vraisemblance, le même composé dont il a été question à propos de l'action de la chaleur et de la potasse caustique.

8. Enfin, les dernières portions du résidu, celles qui restent dans la cornue au-dessus de 135 degrés, soumises à l'action de la potasse en léger excès, fournissent une masse jaune en même temps qu'il distille une petite quantité d'un produit qui se condense en vapeurs verdâtres tout à fait semblables à ce qu'on a décrit à propos de l'action de la potasse fondante.

En dernière analyse, bien entendu, la partie non volatile à $+135°$ fournit toujours par un traitement convenable une certaine quantité de quercite dont la proportion, toutes choses égales d'ailleurs, est inversement proportionnelle à la durée de l'opération, c'est-à-dire au temps pendant lequel l'action de l'acide iodhydrique a été prolongée à 127 degrés environ.

9. Si maintenant on se propose d'évaluer approximativement la quantité de ces composés divers, les uns par rapport aux autres, et aussi par rapport à la quercite mise en expérience, on voit que, dans une opération conduite avec soin, et dont la durée a été de douze heures à peu près, 16 grammes de quercite traités par environ 1 kilogramme d'acide iodhydrique saturé ont fourni :

			Quercite.
1° Benzine $C^{12}H^{6}$, environ	4^{cc},	représentant approximativ.	8^{gr}
2° Phénol et iodophénol,	1^{gr}	»	2
3° Quinone et hydroquinone............	1,5	»	2
4° Dioxyphénol, oxyquinone et congénères.	1	»	1
5° Produits iodés, volatils, transformables en hydrure $C^{12}H^{14}$..	1	»	1
6° Quercite retrouvée..	1	»	1
		Total....	15

De la sorte on a l'équivalent de la presque totalité, soit $\frac{15}{16}$ du produit employé. Et comme, d'autre part, les différents liquides présentent tous une forte odeur de carbures benzéniques, la différence de $\frac{1}{16}$ s'explique très-facilement.

Les données expérimentales inscrites au tableau ci-dessus ont, en outre, l'avantage de présenter assez exactement, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif, le résumé de l'action de l'acide iodhydrique sur la quercite.

10. Enfin, j'ai cherché également à produire un iodhydrate de quercite.

La quercite en poudre fine a été mise en présence de 6 fois son poids environ d'acide saturé à zéro.

La température ambiante étant 14 degrés, on a vu la substance se dissoudre rapidement, en même temps que le thermomètre indiquait une élévation de température assez faible (variant de 1 à 2 degrés C.). On a scellé les matras et, après huit jours de contact, on a refroidi à zéro, puis à — 4°, sans obtenir de cristallisation.

L'eau, l'alcool et l'éther attaquent le produit et régénèrent la quercite.

Alors on a distillé dans le vide pour chasser l'excédant

d'acide iodhydrique et même la majeure partie de l'eau. Pour cela on a chauffé légèrement, en se tenant toujours au-dessous de 50 degrés, dans le but de ne pas détruire le composé.

La liqueur, amenée à consistance presque sirupeuse, a été abandonnée au refroidissement sous une cloche en présence de l'acide sulfurique.

Dans ces conditions, il s'est produit une abondante cristallisation rayonnée.

Mais cette substance est de la quercite : elle possède en effet les propriétés physiques les plus caractéristiques, notamment le point de fusion, et la forme cristalline, ainsi que je l'ai vérifié par la mesure des angles principaux, bien que dans ces conditions il se développe un ensemble de faces qui donnent au produit un aspect différent de celui qui a été décrit plus haut dans le Chapitre des propriétés physiques. Quant à l'eau mère, neutralisée avec soin, elle fournit encore des traces de quinhydrone.

En somme, la combinaison de quercite et d'acide iodhydrique qui paraît se former à froid, à en juger par la variation thermique, est incristallisable, ou tellement instable que je n'ai pu parvenir à l'isoler.

RÉSUMÉ.

Résumons maintenant les résultats principaux tirés de ce qui précède. Pour cela, nous suivrons précisément l'ordre adopté dans la description des expériences elles-mêmes.

I. Pour la préparation de la quercite, le procédé de Braconnot a été modifié et complété à plusieurs points de vue. En outre, un nouveau procédé, basé sur l'emploi de l'acétate basique de plomb, permet d'obtenir la quercite plus rapidement et dans un plus grand état de pureté.

II. Au courant de la préparation on a étudié les combinaisons de la quercite avec différentes substances salines.

Plusieurs de ces combinaisons sont définies, quelques-unes bien cristallisées. L'étude a porté surtout sur celles qui se produisent avec les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

III. J'ai observé également le développement d'un organisme inférieur, voisin des champignons, qui paraît attaquer la quercite et vivre en parasite à ses dépens.

Cet être vivant, dont la nature n'est pas encore bien précisée jusqu'à ce jour, se distingue de la plupart des champignons connus.

La difficulté qu'on éprouve à le cultiver et à le mener jusqu'à fructification ne permet guère jusqu'à présent de faire son histoire complète, ni même de lui assigner un nom. On peut dire toutefois qu'il est voisin des *Spicaria*.

IV. Les propriétés physiques de la quercite ont été reprises aux trois points de vue de la *forme cristalline*, du *pouvoir rotatoire* et de la *densité*.

On a vérifié et complété les indications dues à de Senarmont en y ajoutant quelques détails relatifs à l'hémiédrie non superposable.

De même le pouvoir rotatoire, mesuré à nouveau dans des conditions variées, a montré que la quercite peut se doser polarimétriquement comme le sucre de canne.

Enfin la détermination de la densité, à l'état solide, a permis d'établir une relation entre les volumes atomiques de la mannite et de la quercite, en même temps que la densité prise à l'état liquide conduisait à la mesure de la contraction moléculaire, qui est très-voisine de celle du sucre ordinaire dans les mêmes conditions.

V. L'action de la chaleur sur la quercite, par distillation sèche à la pression ordinaire, ou mieux dans le vide, a permis de suivre pas à pas la déshydratation de cet alcool. Les composés qui prennent naissance appartiennent à deux catégories principales bien distinctes.

Les uns susceptibles de faire retour à la quercite, inso-

lubles dans l'éther, sont analogues aux composésde la série grasse.

Des composés aromatiques, parfaitement caractérisés, se rencontrent dans la seconde catégorie, qui paraît en être formée presque exclusivement.

Ces composés solubles dans l'éther ne peuvent plus régénérer la quercite par simple ébullition en présence de l'eau. Ces résultats sont réunis dans le tableau suivant, qui représente les deux phases premières de l'action de la chaleur sur la quercite :

Première phase.

Quercite	$C^{12}H^{12}O^{10}$
Ether quercitique.......	$C^{12}H^{11}O^{9} = \frac{1}{2}C^{12}H^{10}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{10})$
Quercitane.............	$C^{12}H^{10}O^{8}$

Deuxième phase.

$C^{12}H^{8}O^{6}$?	ou plutôt hydrogène et dioxyphénol........	$\underbrace{H^{2} + C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Ac. pyrogallique?}}$
Hydroquinone..........	$C^{12}H^{6}O^{4}$	
Quinhydrone...........	$C^{12}H^{4}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{4})$	
Quinone...............	$C^{12}H^{4}O^{4}$	

L'action s'arrête là, à cause de la volatilité des derniers produits ; d'ailleurs la déshydratation est terminée. Mais il est facile de compléter la série par le phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$, et la benzine $C^{12}H^{6}$, qu'on obtient au moyen des substances réductrices (H Br, HI, Zn, etc.)

VI. L'action de la potasse fondante vient expliquer et confirmer les résultats fournis par la distillation sèche.

Les indications sont moins nombreuses, mais plus nettes et plus tranchées.

Les composés susceptibles de régénérer la quercite (première phase de l'opération précédente) font absolument défaut. On arrive d'emblée aux corps franchement et nettement

aromatiques (deuxième phase) : quinone, hydroquinone et quinhydrone, qu'accompagne un peu de dioxyphénol $C^{12}H^{6}O^{6}$, très-voisin par ses propriétés de l'acide pyrogallique, sinon identique avec lui.

Puis viennent les produits de décomposition proprement dite (troisième phase), dont le pivot paraît être l'acide oxalique et l'acide malonique, qui donnent eux-mêmes naissance par dédoublement aux acides carbonique, formique et acétique.

La réaction s'accompagne, bien entendu, d'un dégagement notable d'hydrogène.

VII. Passant à la préparation des éthers dérivés de la quercite, j'ai préparé et étudié les éthers suivants :

1° L'éther monoacétique..... $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$
2° L'éther triacétique........ $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$
3° L'éther pentacétique...... $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$

Ces composés acétiques ont été obtenus antérieurement aux travaux publiés sur ce sujet en Allemagne.

L'acide butyrique m'a permis également d'étudier :

1° L'éther monobutyrique.... $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{8}H^{8}O^{4})$
2° L'éther tributyrique....... $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{3}$
3° L'éther pentabutyrique.... $C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}$

Ces expériences, rapprochées de celles de M. Dessaignes sur la nitroquercite, établissent expérimentalement le rôle pentatomique de la quercite.

Au moyen de l'acide chlorhydrique j'ai pu isoler :

1° La quercite monochlorhydrique.. $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)$
2° La quercite trichlorhydrique.... $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(HCl)^{3}$
3° La quercite pentachlorhydrique.. $C^{12}H^{2}(HCl)^{5}$

Cette dernière est plus particulièrement intéressante, à cause de sa formule $C^{12}H^{7}Cl^{5}$ qui la rapproche de très-près de l'hexachlorure de benzine $C^{12}H^{6}Cl^{6}$.

VIII. L'acide chlorhydrique concentré m'a fourni en outre l'éther monochlorhydrique de la quercitane

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(HCl),$$

lequel m'a conduit à isoler la quercitane $C^{12}H^{10}O^{8}$.

IX. L'acide bromhydrique se sépare nettement de l'acide chlorhydrique. Son action se révèle à la fois comme déshydratante et réductrice, puisqu'on arrive au phénol et à la benzine ; mais elle est moins énergique que celle de l'acide iodhydrique, ce qui permet de la graduer et d'étudier les formations intermédiaires.

On a obtenu de la sorte des composés bromés, dérivés d'un phénol diatomique $C^{12}H^{6}O^{4}$, l'hydroquinone, qui ne paraît pas accompagnée par ses isomères. La tribromhydrine, qui tend à se produire dans ces circonstances, n'offrant pas une stabilité comparable à celle des composés bromosubstitués de l'hydroquinone et de la quinone, ces derniers sont les produits principaux de la réaction.

On passe de la sorte dans la série aromatique, et la quercite se relie directement à la benzine par l'intermédiaire de l'hydroquinone.

X. Enfin l'acide iodhydrique, il y a deux ans, m'a permis d'apporter à la constitution de la quercite un apport nouveau par la séparation nette de la *benzine* pure, obtenue par un procédé et au moyen d'un appareil tout différents de ceux qui avaient servi antérieurement à différents auteurs pour établir la constitution et les formules de la mannite, de la dulcite, de l'érythrite et de la glycérine.

Dès cette époque, je signalais, en même temps que la benzine, la présence du phénol, de la quinone et de l'hydroquinone. J'établissais, en outre, que la totalité de la quercite passait à l'état des composés aromatiques ci-dessus; ou bien se transformait en composés iodés (fort peu abondants), susceptibles de fournir l'un des hexylènes ou son

hydrure, sous l'influence de l'acide iodhydrique concentré.

Ainsi se trouvait dévoilée la constitution singulière de la quercite, reliée à la benzine par une série régulière de déshydratation et de réductions successives. Ces résultats ont d'ailleurs reçu pleine confirmation par l'étude de l'action de la chaleur et de la potasse, mentionnée plus haut.

CONCLUSIONS.

On vient de voir l'exposé des données que fournit l'expérience. Si maintenant, réunissant aux faits antérieurement découverts, relatés dans l'introduction (p. 5 à 8), ceux qui sont nouvellement acquis, nous cherchons à tirer les conclusions de cette monographie de la quercite, nous verrons que ce composé se présente à nous sous un double aspect, qui lui constitue dès à présent une physionomie et une individualité toutes spéciales.

Bornons-nous en effet, en premier lieu, à tenir compte de toutes ses propriétés primitivement connues, ainsi que des détails nouveaux relatifs aux composés acétiques, butyriques et chlorhydriques.

La quercite, dans ce cas, nous offrira toutes les propriétés d'un alcool pentatomique comparable à la dulcite, la mannite ou l'érythrite.

Ses propriétés physiques la mettent à côté du sucre de canne. Il n'est pas jusqu'à la formation de la quercitane qui ne la place dans la série grasse, hors de laquelle, en s'en tenant là, il ne viendrait à l'esprit de personne de la ranger.

A vrai dire, sa formule n'est point exactement celle que les analogies feraient présumer pour le premier des alcools pentatomiques.

En effet, les types des alcools polyatomiques semblent constituer la série suivante :

Glycol	$C^4H^6O^4$	diatomique.
Glycérine..................	$C^6H^8O^6$	triatomique.

Érythrite	$C^8H^{10}O^8$ tétratomique.
?	$C^{10}H^{12}O^{10}$ pentatomique.
Mannite, dulcite	$C^{12}H^{14}O^{12}$ hexatomique.

$C^2H^2O^2$ s'ajoutant pour passer d'un terme au suivant.

Dans cette série ainsi établie, la quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$ n'est pas un homologue inférieur de la mannite : c'est un isologue, mais à cela près, au point de vue où nous sommes placés en ce moment, et à défaut du corps $C^{10}H^{12}O^{10}$, elle représente les alcools pentatomiques.

Au surplus, c'est bien la place qu'elle occupe actuellement dans tous les ouvrages, où elle est classée dans la série grasse, à côté de la pinite son isomère, entre la mannite et l'érythrite.

Si nous cherchons à représenter, par une formule générale, la formation des éthers préparés au moyen des acides monobasiques, la quercite ne démentira pas son caractère d'alcool pentatomique comparable à la glycérine.

La formule générale de la production des éthers de la quercite est en effet la suivante :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^5 + nA - nH^2O^2,$$

dans laquelle A représente un acide monobasique (acétique, butyrique, stéarique, benzoïque, etc., auxquels on peut ajouter les acides chlorhydrique et nitrique), n variant de 1 à 5, avec tendance assez marquée à présenter des équilibres stables pour $n = 1, 3, 5$.

Les acides bibasiques (oxalique, tartrique) fournissent des résultats analogues.

En outre, il paraît probable qu'une autre série de composés prend naissance par suite de la réaction de la quercitane $C^{12}H^{10}O^8$, en présence des mêmes acides. Dans ce cas, la formule devient

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4 + mA - mH^2O^2,$$

m variant de 1 à 4 selon toute apparence.

Envisagée à ce point de vue, la quercite fonctionne donc absolument comme les alcools polyatomiques de la série grasse (mannite, dulcite, pinite, érythrite, glycérine).

Si maintenant nous nous reportons à ce que nous ont appris l'action de l'acide iodhydrique, celles de l'acide bromhydrique, de la chaleur et de la potasse fondante, la question change complétement d'aspect.

La quercite nous apparaît avec la plus grande évidence comme un produit d'hydratation d'un phénol diatomique (hydroquinone ou quinone)

$$\underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Hydroquinone.}} + 3(H^2O^2) = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite.}}$$

ou (ce qui revient au même) comme un dérivé de la benzine par oxydation d'abord, ou mieux substitution des éléments de l'eau à l'hydrogène, puis hydratation ultérieure :

1° $C^{12}H^6 - 2H^2 + 2(H^2O^2) = C^{12}H^6O^4$,

2° $C^{12}H^6O^4 + 3H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{10}$.

La quercite se montre ici deux fois phénol, si l'on admet que telle soit la nature de l'hydroquinone, et trois fois alcool d'hydratation, en tout cinq atomicités ou *valences*.

Et c'est là, en somme, jusqu'à confirmation définitive par la synthèse, sa constitution telle qu'elle ressort actuellement des expériences. Nous avons, en effet, montré qu'on peut arriver pas à pas par déshydratation régulière à l'hydroquinone $C^{12}H^6O^4$ et à la quinone $C^{12}H^4O^4$, lesquelles, par réduction, deviennent $C^{12}H^6O^2$, phénol, et finalement $C^{12}H^6$. Dans tous les cas, la totalité du carbone est entraînée à l'état de composé aromatique on ne peut plus caractérisé.

Cette manière d'envisager la constitution de la quercite ne serait pas sensiblement atteinte, du moins en principe, alors même que l'hydroquinone dériverait du dioxyphénol

(pyrogallol?) $C^{12}H^{6}O^{6}$, signalé notamment à propos de l'action de la potasse fondante. Il y aurait alors seulement deux alcoolicités d'hydratation et trois atomicités phénoliques.

Considérée par ce côté, la quercite est donc, elle aussi, un composé aromatique, tandis que, d'un autre côté, ses alcoolicités d'hydratation, de même que la formation de ses éthers, la rattachent nettement à la série grasse.

Nous voici amenés par ces considérations au cœur même de la question, à savoir la classe dans laquelle il convient de ranger la quercite.

On sait que les composés organiques en général, ceux du moins dont l'étude est le plus avancée, sont répartis par les auteurs en deux catégories bien connues des chimistes sous les noms de *série grasse* et de *série aromatique*.

La transition d'une série à l'autre n'est pas nouvelle : elle existe et de plusieurs manières.

On la trouve surtout complète, absolue, radicale si l'on peut dire, dans les expériences classiques de M. Berthelot sur l'acétylène, quand ce maître éminent nous fait voir l'acétylène, triplé par simple polymérisation, se changeant en benzine

$$3(C^{4}H^{2}) = C^{12}H^{6},$$

ou encore l'acide acétylénosulfurique, également tricondensé sous l'influence combinée de la chaleur et de la potasse, pour donner naissance au phénol, etc., etc.

L'acétylène, en somme, c'est la transition par excellence, c'est le point de départ, c'est le pivot.

Par hydrogénation, il devient éthylène $C^{4}H^{4}$ ou son hydrure $C^{4}H^{6}$: c'est la série grasse.

Par polymérisation, c'est la série aromatique.

Le mésitylène obtenu au moyen de l'acétone par déshydratation est aussi un passage intéressant à noter (Kane) :

$$3(C^{6}H^{6}O^{2}) - 3(H^{2}O^{2}) = C^{18}H^{12};$$

encore faudrait-t-il, à cet égard, décider si le mésitylène est bien, comme l'admettent plusieurs auteurs, la triméthylbenzine symétrique et non le triallylène $(C^6H^4)^3$.

La glycérine à son tour, ou plutôt ses produits de déshydratation, fournit aussi un passage de la série grasse à la série aromatique; mais, dans ce cas, la série allylique sert d'intermédiaire, et peut-être même les composés propargyliques. Or on sait que, quand on touche à l'alcool propargylique, l'acétylène n'est pas loin.

Dans toutes ces réactions, le passage a lieu de la série grasse à la série aromatique par condensation, si ce n'est par polymérisation pure et simple.

Le passage inverse offre un tout autre caractère : son mécanisme est l'addition.

C'est, en effet, par fixation sur la benzine du chlore, du brome ou de leurs dérivés, ou mieux encore de l'hydrogène lui-même, que l'on passe de la série aromatique à la série grasse.

Tout d'abord, et à l'origine en quelque sorte, Mitscherlich a fait connaître le composé $C^{12}H^6Cl^6$, auquel on a attaché son nom, et qui a constitué dès cette époque le type d'un groupe nouveau, distinct de la série aromatique, vers laquelle il inclinait cependant avec évidence.

Ce groupe de transition est connu sous la désignation caractéristique de *groupe des composés d'addition de la benzine*.

A l'hexachlorure de Mitscherlich sont venus se joindre successivement les intermédiaires entre ce corps et la benzine; puis l'hexabromure, qui est le point de départ d'une série semblable.

Mais c'est surtout aux belles expériences de M. Berthelot, sur l'hydrogénation de la benzine et du phénol, au moyen de l'acide iodhydrique, que nous sommes redevables des exemples les plus nets et les plus concluants de ce genre de corps.

La trichlorhydrine phénosique, $C^{12}H^{9}Cl^{3}O^{6}$, et la phénose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, de M. Carius sont venues ensuite. Ces composés, d'ailleurs peu étudiés individuellement, laissent facilement entrevoir le noyau de benzine qui leur a donné naissance, et leur caractère de corps aromatique est à peine couvert d'un voile transparent.

Il en est autrement quand il s'agit de l'acide quinique $C^{14}H^{12}O^{12}$, qui doit être rangé dans ce même groupe de transition, mais avec une place à part : c'est un corps à fonction mixte, acide-alcool. Ses relations avec le groupe benzoïque découlent de l'oxyde de carbone fixé sur sa molécule, en dehors de la benzine, et les récents travaux de M. Fittig ont montré ses analogies avec la série grasse par la production d'un éther tétracétique de ce corps, qui apparaît dès lors comme un alcool tétravalent.

Les travaux de Wöhler, Woskresensky, etc., sur sa distillation sèche, en établissant qu'il retourne à l'hydroquinone et à la pyrocatéchine, ont fait la lumière sur ses relations avec la benzine.

Ces faits nous mènent tout naturellement à la quercite.

Mieux qu'aucun corps actuellement connu, en effet, elle me paraît destinée à représenter le type du groupe de transition et à former le trait d'union entre les deux séries. Sa formule et son origine purement benzénique d'un côté, de l'autre sa constitution avec son double caractère : phénol polyatomique joint à ses alcoolicités d'hydratation, la désignent à cet égard. Telle est, en somme, la conclusion générale de tout ce qui précède.

D'autres corps de nature semblable viendront évidemment se ranger à côté d'elle et, de la sorte, la séparation entre la série grasse et la série aromatique disparaîtra de la science, comme ont disparu les barrières primitivement admises entre la Chimie des métalloïdes et celle des métaux, entre la Chimie minérale et la Chimie organique.

Peut-être serait-ce ici l'endroit de rechercher par quel

mécanisme on peut expliquer ces relations étroites, ce trait d'union qui conduit sur un même alcool de l'une à l'autre série. Il y aurait alors à choisir et à discuter une théorie capable de rendre compte des faits.

Cette tâche n'est pas la mienne; elle me ferait sortir du cadre que je me suis tracé.

Bornant mon rôle à la recherche des faits, je me tiendrai fort heureux si quelques-uns de ceux que j'apporte paraissent intéressants à mes juges, et je crois préférable de ne point quitter le terrain expérimental sur lequel je me suis cantonné.

J'estime, d'ailleurs, que les interprétations, toutes les fois qu'elles ne s'imposent pas d'elles-mêmes, doivent être uniquement réservées aux maîtres de la Science, c'est-à-dire à ceux qu'un glorieux passé et une longue suite de découvertes ont investis de l'autorité indispensable en pareille matière.

SUR LA PRODUCTION, LA CONSTITUTION ET LES PROPRIÉTÉS DES ACIERS CHROMÉS;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Depuis quelques années l'attention des métallurgistes a été fixée sur la propriété que possède le chrome de communiquer à l'acier des qualités spéciales, par exemple une structure homogène, un grain très-fin, une cassure extraordinairement lisse après trempe et une remarquable ténacité, qualités qui le recommanderaient pour un grand nombre d'applications. Par suite d'un brevet pris, en 1869, par M. Julius Bauer, on fabriqua de l'acier chromé et du ferrochrome à Brooklyn, dans l'État de New-York. Ces produits sont aujourd'hui obtenus dans l'État de Pensylvanie. Seule l'usine de Brooklyn avait envoyé des échan-

tillons à la dernière Exposition de Philadelphie : du ferrochrome, de l'acier chromé étiré en barre, des lames de fer doux et d'acier chromé soudées ensemble, espèce d'acier corroyé offrant une résistance exceptionnelle ([1]).

Si les aciers chromés ont leurs partisans, ils ont aussi leurs détracteurs, et, nonobstant la supériorité incontestable que ces aciers paraissent avoir sur les aciers ordinaires, leur emploi est encore restreint.

D'après des renseignements contenus dans un très-intéressant Rapport que M. l'ingénieur Rolland a bien voulu me communiquer, l'acier chromé serait fabriqué aux États-Unis par un procédé analogue à celui que l'on suit pour obtenir l'acier fondu au creuset, avec de l'acier cémenté fait avec du fer obtenu au foyer catalan, avec le fer magnétique du lac Champlain, ou avec des fers provenant de fontes affinées au charbon de bois; ou, pour ce qui concerne les qualités inférieures, avec de l'acier puddlé venant des fontes au bois extraites des minerais du lac Supérieur. L'acier, quelle qu'en soit l'origine, reçoit, pour être chromé, un alliage de chrome et de fer (ferrochrome) de composition déterminée et dont la dose dépend de la teneur en chrome qu'il s'agit de donner à l'acier. L'industrie de l'acier chromé est donc basée sur deux opérations distinctes, la préparation du ferrochrome, l'addition de cet alliage à l'acier.

On prépare le ferrochrome d'après un procédé breveté qui consiste à mêler le minerai de chrome réduit en poudre fine avec 6 à 8 pour 100 de charbon de bois ou d'anthracite pure et une certaine quantité de fondants dans laquelle il entrerait du fluorure de calcium ou de sodium additionné de chaux, ou bien de borax avec un carbonate alcalin.

([1]) En 1878, à l'Exposition internationale universelle, on voit des aciers au chrome fabriqués à Scheffield et à Dannemora, des ferrochromes, des ferrotungstènes des usines de Terre-Noire (Loire).

En fondant à une très-haute température dans des creusets de graphite, on obtient un régule rassemblé sous la scorie. Les fondants ayant surtout pour objet de déterminer la fusion de la gangue, leur nature doit nécessairement varier suivant les substances terreuses que contiennent les minerais. A Brooklyn, en réduisant le minerai de chrome de Hoboken et de Newhaven, associé à la serpentine, on a fabriqué des ferrochromes contenant de 21 à 46 pour 100 de chrome métallique. Quand les minerais sont d'une richesse exceptionnelle, l'alliage renferme jusqu'à 60 et même 70 pour 100 de chrome; mais il est difficile et peu avantageux de former des produits d'une telle richesse, parce qu'il se produit fréquemment des trouées dans les creusets. On facilite singulièrement la réduction des minerais chromés en ajoutant au mélange, tantôt de l'oxyde de fer, tantôt de la fonte en nature : les ferrochromes ainsi fabriqués sont nécessairement moins riches en chrome.

La Tasmanian Iron and C° aurait obtenu au haut-fourneau des fontes renfermant de 6 à 7 pour 100 de chrome ; une de ces fontes contenait :

Carbone	4,42
Silicium	1,52
Phosphore	0,10
Chrome	7,05
Fer	86,56
Manganèse	0,14
Cuivre	traces
	99,79

C'est par ces moyens qu'aux États-Unis on a fabriqué des ferrochromes, des aciers chromés, des fontes chromées, et pour ces fabrications on a pris des brevets sans se préoccuper de ce qui avait été fait antérieurement.

Dans un de ces brevets concernant l'acier chromé, M. Julius Bauer affirme que le chrome joue le rôle du

carbone, qu'il peut le remplacer pour durcir le fer, offrant cet avantage de ne pas disparaître par la combustion pendant le forgeage de l'acier, ainsi qu'il arrive au carbone.

Je montrerai bientôt que le chrome seul, c'est-à-dire en l'absence du carbone, ne saurait déterminer l'aciération du fer; j'établirai ensuite que, dès l'année 1867, on obtenait au haut-fourneau des fontes chromées. Mais auparavant je crois devoir tracer l'historique de la découverte de l'acier chromé et de l'obtention du ferrochrome. La découverte de ces composés est due à Berthier, comme le prouve un Mémoire publié en 1820, par conséquent cinquante ans avant les travaux entrepris sur le même sujet dans l'usine de Brooklyn ([1]). Jé ne saurais mieux faire que de citer textuellement une partie des recherches de Berthier.

« En chauffant très-fortement, dans un creuset brasqué, un mélange en proportion quelconque d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer, ces oxydes sont complétement réduits, et l'on obtient des combinaisons parfaitement homogènes des deux métaux. Ces alliages sont, en général, durs, cassants, cristallins, d'un gris plus blanc que le fer et très-éclatants ; moins fusibles, beaucoup moins magnétiques et bien moins attaquables par les acides que ce métal : ces propriétés sont d'autant plus prononcées que l'alliage renferme plus de chrome. Un alliage résultant de la réduction de 5 grammes de sesquioxyde de fer et de 5 grammes de sesquioxyde de chrome a donné un culot, bien arrondi, rempli de grosses bulles tapissées de cristaux prismatiques allongés et entre-croisés. La cassure présentait une texture cristalline. Sa couleur était plus blanche que le platine, et sa dureté telle qu'il rayait le verre aussi profondément qu'aurait pu le faire un diamant. Il s'est trouvé si fragile, qu'on a pu le réduire en poudre dans un mortier d'agate : sa pous-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVII.

sière a conservé l'éclat métallique. Les acides très-forts et même l'eau régale bouillante ne l'ont attaqué que très-peu. Il a fallu, pour l'analyser, le chauffer au creuset d'argent avec du nitre..... Si l'alliage de fer et de chrome peut être de quelque utilité dans les arts, on l'obtiendra avec beaucoup d'économie en substituant le minerai de chrome (fer chromé) à l'oxyde de chrome pur. »

Les essais tentés par Berthier pour obtenir cet alliage par cette voie offrirent de sérieuses difficultés, dues à ce qu'il entre dans la constitution des minerais de l'alumine, de la magnésie, de la silice et autres matières terreuses appartenant à la gangue, ainsi qu'on peut s'en convaincre en consultant les analyses exécutées par M. Clouet, dont j'ai cru devoir résumer les résultats.

Minerais.	Silice.	Alumine.	Magnésie.	Protoxyde de fer.	Sesquioxyde de chrome.	Total.
Ile-à-Vache (en grains octaèdres)	0,00	0,00	0,00	48,46	51,53	100,00
Baltimore (en roche)	3,20	5,40	4,09	42,31	45,00	100,00
Christiania (en grains)	4,20	4,80	13,23	37,77	40,00	100,00
Var (en roche)	2,53	13,15	12,53	34,79	37,00	100,00
Hongrie (en roche)	7,30	16,77	14,85	29,60	31,48	100,00
Ekaterinbourg (Oural)	7,07	6,77	13,40	23,27	49,49	100,00
Orenbourg (Russie)	3,05	8,05	10,98	24,92	53,00	100,00
Kavahissac (Asie Mineure)	2,15	7,62	12,31	24,92	53,00	100,00
Drontheim (Norwége)	5,00	12,00	21,28	19,72	42,00	100,00
Styrie	2,50	8,00	11,58	24,92	53,00	100,00
Wiatka (Russie)	2,20	10,00	11,62	18,18	58,00	100,00
Alt Orsowa (Banat)	5,26	12,60	15,09	18,33	48,72	100,00
Minerai de l'Inde	1,50	9,30	6,00	35,70	47,50	100,00
Californie	5,48	13,60	14,88	23,84	42,20	100,00
Iles Schetland	6,10	7,47	17,30	24,93	44,20	100,00
Australie	8,00	18,00	17,40	23,40	33,20	100,00

Cette composition, toute complexe qu'elle paraisse, serait analogue, suivant M. Peligot, à celle de l'oxyde de fer magnétique $Fe^2O^3, FeO; Fe^3O^4$. Dans le fer chromé exempt de gangue, une partie du fer serait remplacée par une quantité équivalente de chrome; de sorte qu'en repré-

sentant par M la somme des équivalents des deux métaux, la formule des minerais analysés deviendrait M^3O^4 comme celle de l'oxyde de fer, de l'oxyde des battitures.

La présence de terres, aussi réfractaires que le sont la magnésie et l'alumine, explique pourquoi la réduction du fer chromé ne saurait avoir lieu sans l'intervention de fondants. Ainsi, en chauffant au creuset brasqué du minerai de l'Ile-à-Vache recueilli près de Saint-Domingue, non pas à l'état de pureté qu'offraient les cristaux octaèdres analysés par M. Clouet, mais renfermant de la gangue, et contenant :

Silice...........	5,0			
Alumine	21,8			
Oxyde de fer.....	37,2 =	fer.......	26,04	50,69
Oxyde de chrome.	36,0 =	chrome....	24,65	

Berthier ne retira que quelques particules métalliques. En ajoutant comme fondant 0,30 de chaux et 0,70 de silice, il eut seulement 0,17 d'alliage de chrome en grenailles disséminées dans une scorie demi-vitreuse, au lieu de 0,57 qu'il aurait dû avoir. Il ne parvint pas à un résultat plus satisfaisant par une addition du verre à vitre égale en poids à celui du minerai. Dans un creuset brasqué avec un mélange de charbon et de borax, on eut 0,32 d'alliage, c'est-à-dire à peu près la moitié de ce qu'on aurait dû en extraire.

Berthier ayant cherché quelle était la nature des agents à faire intervenir, afin d'obtenir d'un minerai le plus fort rendement en alliage, fut conduit à reconnaître l'utilité du borax. Il constata, en outre, que les fondants siliceux ont l'inconvénient de s'opposer à la réduction des oxydes qu'ils retiennent en combinaison. Berthier termine en disant :

« Si je me suis beaucoup étendu sur la manière de préparer économiquement les alliages de fer et de chrome,

ce n'est pas que je croie que ces alliages puissent être par eux-mêmes d'une grande utilité, mais parce qu'il est probable qu'on s'en servira pour introduire le chrome dans l'acier fondu. »

Les vues de Berthier se sont complétement réalisées : aussi doit-on considérer cet ingénieur comme l'inventeur de l'acier chromé et du fer chromé. La découverte, je l'ai dit, porte la date de l'année 1820.

Berthier fit, en effet, deux aciers chromés fondus, l'un contenant 0,010 de chrome, l'autre 0,015. Ces aciers se forgèrent très-bien ; on en fit un couteau et un rasoir : les deux lames étaient très-bonnes. Leur tranchant parut dur et solide, mais ce que les lames eurent de remarquable, c'est le beau damassé qu'elles prirent lorsqu'on les eut frottées avec de l'acide sulfurique. Il y avait donc lieu de croire que l'acier chromé serait propre à faire des lames de sabre damassé solides, dures, d'un bel effet et des instruments de coutellerie fine.

Berthier prépara ce produit en fondant l'acier fondu de première qualité, cassé en très-petits morceaux, avec un alliage de fer et de chrome et il émit cette opinion qu'en opérant en grand il y aurait lieu de substituer l'acier cémenté à l'acier fondu. Il ne croyait pas qu'il fût possible de remplacer avantageusement dans ces opérations l'alliage de chrome par du minerai de chrome mêlé de charbon, parce qu'il arriverait probablement que le verre terreux qu'on serait obligé de mettre dans les creusets pour décaper les morceaux d'acier et pour les préserver du contact de l'air dissoudrait la plus grande partie du minerai et en empêcherait la réduction.

J'ai dit précédemment que, contrairement à l'assertion de M. Julien Bauer, le chrome ne communique pas au fer les propriétés de l'acier. C'est ce dont on a pu s'assurer plusieurs fois dans l'usine Jacob Holtzer et ce qu'établit très-nettement l'expérience que je vais rapporter.

On a mis dans un creuset de terre :

Fer de Suède de 1re marque renfermant moins d'un millième de carbone............	20gr
Chrome pur..............................	0,3

proportion adoptée pour introduire 0,015 de chrome dans l'alliage. Après avoir introduit un peu de verre pour abriter le métal de l'air, on a chauffé à une très-haute température. Le culot retiré du creuset était bien homogène, d'un grand éclat; on l'a étiré en une petite barre qu'on a trempée au rouge-cerise. L'alliage n'était pas beaucoup plus dur que le fer, on l'entamait aisément à la lime. L'analyse indiqua 0,010 de chrome; le tiers de ce métal avait passé dans la scorie. Ainsi, en l'absence du carbone, le chrome existant dans une proportion suffisante pour communiquer à un acier une grande dureté et une grande ténacité n'a pas déterminé l'aciération du fer pur.

Dans une autre expérience, on fondit un fer de Suède avec une certaine quantité de ferrochrome; le culot forgé et étiré en un fil de 1mm,5 de diamètre contenait :

Chrome....................	0,0124
Carbone...................	0,0031

Dans l'atelier de précision du Comité d'artillerie, le colonel Maldan reconnut que ce fil n'acquiert pas plus d'élasticité par la trempe à l'huile que du fer renfermant 0,003 de carbone.

Le chrome seul ne déterminerait donc pas l'aciération du fer. Existe-t-il des métaux doués de cette faculté? Ce n'est pas invraisemblable, et, même en s'appuyant sur des recherches que Faraday a entreprises pour améliorer l'acier, en y faisant entrer en minimes proportions de l'argent, du platine, du rhodium, de l'iridium, de l'osmium et du palladium, on crut pouvoir en conclure que deux de ces métaux, l'iridium et l'osmium, pouvaient, en l'absence du

carbone, constituer de l'acier en s'unissant au fer. Je ne crois pas que les expériences de l'illustre physicien anglais soient suffisantes pour autoriser une telle conclusion. Sans doute les composés d'acier et d'osmium, d'acier et d'iridium, ont offert de précieuses qualités : on peut en dire autant du composé d'acier et de rhodium; mais ces aciers améliorés renfermaient nécessairement du carbone. Il est vrai qu'un passage d'un Mémoire de Faraday fait soupçonner que l'iridium et l'osmium auraient la faculté aciérante. Voici ce passage :

« 0,03 d'iridium et d'osmium fondus avec du fer pur donnèrent un bouton que l'on exposa, après l'avoir forgé et poli, avec d'autres morceaux de fer, d'acier, de divers alliages, dans une atmosphère humide : il fut de tous le dernier sur lequel la rouille se montra. Sa couleur était bleuâtre et il avait la propriété de durcir par la trempe. En observant ce caractère dans cette espèce d'acier, nous y soupçonnâmes la présence du carbone; mais, malgré les plus grands soins, il ne nous fut pas possible d'en découvrir [1]. »

A l'époque des travaux que je viens de rappeler, j'avais cru que le silicium possédait aussi la faculté aciérante. Faraday ne partagea pas mon opinion.

Depuis j'ai reconnu, en effet, qu'en fondant du fer pur au contact de la silice, on obtient un culot, dans lequel il entre du carbone, dont l'origine ne peut être attribuée qu'aux gaz combustibles carburés et réducteurs du foyer ayant accès dans le creuset. J'ai eu d'ailleurs l'occasion de mentionner une curieuse observation confirmant cette manière de voir, en fondant, dans un creuset de terre, 1 kilogramme de fer très-doux, ne tenant par conséquent qu'une infime quantité de carbone; le lingot que l'on coula renfermait néanmoins près de 0,004 de ce combus-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXI, p. 62.

tible. Le fer, pendant la fonte, avait été transformé en un acier doux. J'ajouterai que si, dans l'analyse de ce produit, on eût fait intervenir un acide comme dissolvant, le carbone aurait disparu avec le gaz hydrogène dégagé pendant la dissolution; mais, en attaquant le métal fondu par la chloruration, on a pu retirer la totalité du carbone combiné qui s'y trouvait.

Néanmoins, la grande et légitime autorité attachée au nom de Faraday m'a décidé à essayer de faire de l'acier en fondant directement le fer avec l'iridium.

I. L'iridium pur avait été préparé par M. Henri Deville; le fer de Suède ne renfermait pas au delà de 0,0007 de carbone.

On a fondu :

Fer	14gr
Iridium	0,43

Le culot, très-homogène, a été forgé et étiré en lame. Après la trempe, l'alliage n'était pas sensiblement plus dur que le fer; la lime l'entamait aisément.

II. L'iridium pur a été remplacé par l'osmiure d'iridium, qu'on obtient dans le traitement des minerais de platine.

Fondu :

Fer	14gr
Osmiure	0,43

Le résultat a été le même qu'avec l'iridium pur; la dureté de l'alliage n'a pas été modifiée par la trempe.

Le fer pur allié à l'iridium n'a pas offert les propriétés caractéristiques de l'acier. Il m'est donc permis d'avoir quelques doutes sur la réalité du résultat annoncé par Faraday. Ces essais devraient être répétés en agissant sur de plus fortes quantités de métaux; mais, comme la fusion exigerait un temps bien plus considérable, il y aurait, en supposant qu'il y ait eu aciération, à rechercher dans le produit le carbone que les gaz combustibles pourraient y avoir introduit, ainsi qu'il est arrivé dans la fusion du fer.

On a vu que, d'un haut-fourneau de Brooklyn, on a retiré de la fonte dans laquelle il entrait de 4 à 7 pour 100 de chrome. Je vais établir que cette production de la fonte chromée au haut-fourneau est bien antérieure à ce qui a été fait en ce genre aux États-Unis.

Avant l'année 1867, dans la province d'Antioquia (Amérique méridionale), une compagnie monta une forge dans les environs de Medellin, où l'on traitait un minerai brun ayant l'aspect d'une hématite. Des ouvriers franc-comtois exécutaient les travaux. La fonte que l'on retirait était surtout employée à faire des têtes de bocard pour pulvériser des quartz aurifères; par sa dureté exceptionnelle, elle convenait parfaitement à cet usage, et, malgré son prix élevé, elle était fort recherchée. Sa qualité tenait à la présence du chrome, que je m'expliquais très-bien, ayant reconnu, durant mon séjour dans la province d'Antioquia, que le minerai de chrome existe en abondance dans le terrain sur lequel l'usine avait été construite, à ce point que les pierres formant les murs d'angle des maisons étaient construits en minerai de chrome. La fonte de Medellin, examinée dans mon laboratoire, était blanche, à larges facettes, offrant tous les caractères d'un spiegeleisen. Voici les résultats des analyses :

Chrome..........	1,95	2,80	3,80
Carbone combiné..	4,40	»	»
Graphite.........	0,00	»	»
Silicium.........	0,75	»	»
Phosphore.......	0,07	»	»
Soufre...........	traces.	»	»
Arsenic..........	0,00	»	»
Azote...........	0,01	»	»
Vanadium........	traces.	»	»
Manganèse.......	0,84	»	»
Fer.............	92,50	»	»
	100,52		

Ainsi une fonte chromée était sortie des hauts-fourneaux de l'Amérique méridionale dans le courant des années 1866-1867, bien avant qu'on en eût produit par les mêmes moyens dans les environs de Brooklyn. Son obtention était donc tombée dans le domaine public. Une richesse supérieure en chrome, résultant de ce que les charges passées au haut-fourneau renfermaient de plus fortes proportions de minerai de chrome, ne saurait motiver un brevet.

OBSERVATIONS FAITES DANS L'USINE JACOB HOLTZER, D'UNIEUX, SUR LE FERROCHROME ET L'ACIER CHROMÉ.

Cette fabrication fut introduite, en 1875, dans l'usine Jacob Holtzer, par l'initiative de M. Brüstlein. On résumera ici les faits les plus saillants recueillis par cet habile ingénieur.

Réduction des minerais de chrome.

Ces minerais exigent, pour être réduits de manière à donner un culot métallique, une température beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour la réduction des minerais de fer. Le minerai de chrome dont on disposait avait pour composition moyenne :

Sesquioxyde de chrome..	0,394	Chrome..	0,271
Protoxyde de fer.......	0,180	Fer......	0,140
Alumine..............	0,276		
Magnésie..............	0,116		
Silice.................	0,030		
	0,996		

Suivant les prescriptions de Berthier, la nature des fondants que l'on fait intervenir doit nécessairement varier avec la constitution des minerais. Dans l'usine Jacob Holtzer, les fondants employés ont été soit le verre à bou-

teille, soit la chaux, soit le carbonate de soude, soit le fluorure de calcium; mais on reconnut bientôt que les agents qui, sous le moindre volume, déterminaient la fusion du minerai et la réduction des métaux, étaient aussi ceux qui attaquaient le plus énergiquement les creusets, qu'on ne brasquait pas, pour ne pas en diminuer la capacité. Le charbon réducteur était préalablement mélangé au minerai. La chaux, seule mêlée à ce combustible, produisit les meilleurs rendements en ferrochrome. Malheureusement, ce mélange attaquait les creusets, en les coupant au-dessus du métal fondu quand on ne les retirait pas du fourneau à un moment qu'il n'était pas facile de saisir. L'addition de fer ou d'oxyde des battitures, ainsi que l'avait indiqué Berthier, facilitait l'opération en donnant naissance à un alliage plus fusible, mais nécessairement moins chromé. Après bien des tentatives, on parvint à une production satisfaisante de ferrochrome : ce fut quand la scorie, quoique d'une teinte verdâtre, ne contenait plus que des traces d'oxyde de chrome. La réduction était alors parfaite; mais cette scorie était quelquefois surmontée d'une sorte d'éponge formée de globules métalliques, dont la réunion nécessitait un broyage et une lévigation. En réunissant ces globules au culot, on approchait du rendement théorique. En augmentant la proportion de fer ou d'oxyde des battitures, la scorie n'était plus couverte de globules, mais on obtenait nécessairement un ferrochrome moins riche en chrome.

Ferrochrome.

Cet alliage présente des caractères assez différents suivant sa teneur en chrome et en carbone. Voici ces caractères, d'après M. Brüstlein :

Une fonte chromée ne contenant pas au delà de 15 pour 100 de chrome est dure, assez tenace; sa cassure, légè-

rement lamellaire, présente une teinte blanche ayant un reflet soyeux.

Quand la teneur en chrome atteint 25 à 30 pour 100, l'alliage présente des aiguilles disséminées dans toute la masse. La fonte est blanche et brillante. A mesure que la richesse en chrome est plus grande, les aiguilles, dans un alliage bien fondu, deviennent plus courtes, plus déliées, la fonte plus fragile; lorsque la teneur en chrome dépasse 68 pour 100, l'alliage est difficilement fusible aux plus hautes températures du four à vent.

Ce qui précède s'applique à des fontes chromées saturées de carbone. Quand cette fonte n'en est pas saturée, la structure en aiguilles ne se manifeste que pour des teneurs plus élevées en chrome la cassure a une teinte moins blanche. Par exemple, une fonte à 25 à 30 pour 100 de chrome et à 0,025 et 0,030 de carbone conserve la structure lamellaire d'une fonte blanche carburée, dans laquelle il entre 12 à 15 pour 100 de chrome. A mesure que la carburation s'élève, on voit, dans la cassure de l'alliage, des aiguilles blanches brillantes de plus en plus nombreuses. Le carbone influe donc sur la structure cristalline des ferrochromes.

La fonte chromée, riche en chrome, agit moins sur l'aiguille aimantée sans que l'action magnétique disparaisse complétement, ainsi qu'il advient au ferromanganèse; un ferrochrome à 67 pour 100 est encore attirable à l'aimant. On donne ici la composition de quelques ferrochromes :

	Chrome.	Carbone combiné.	Graphite.	Manganèse.	Soufre.
I....	36,22	»	»	»	»
II...	19,80	3,80	0,00	0,33	»
III...	67,15	5,40	0,00	»	0,30
IV...	48,70	»	»	»	»

M. Brüstlein a comparé certains caractères propres aux

scories formées dans la fusion des ferrochromes et qu'il est bon de connaître. La surface d'une scorie chromée en fusion se recouvre, aussitôt qu'elle est exposée à l'air, d'une pellicule prenant après le refroidissement une teinte brune formant un contraste avec la couleur très-foncée de la masse. C'est que, probablement à la surface de la scorie, il commence à se former des chromates. Cet effet se manifeste sur une scorie provenant d'un alliage ne renfermant même que 0,01 de chrome. Ce serait donc un caractère spécifique.

La scorie formée au contact d'un alliage de chrome en fusion, ou lors de la réduction des minerais de chrome, est souvent violette par transparence. On n'observe pas cette coloration violette dans la scorie des aciers qui contiennent du manganèse, quand elle ne renferme pas de chrome.

Acier chromé.

Le chrome ajouté aux aciers leur communique de remarquables propriétés. Leur limite d'élasticité s'élève, c'est-à-dire que ces aciers ne commencent à se déformer que sous des charges beaucoup plus fortes que l'acier sans chrome. La charge à la limite d'élasticité peut être presque doublée. La charge à la rupture est aussi considérablement accrue. La résistance au choc est également plus grande dans les aciers chromés.

Voici quelques expériences faites par M. Brüstlein dans l'usine Jacob Holtzer.

I. Un acier contenant : chrome 0,022, carbone 0,006, avait à la limite d'élasticité 45 à 50 kilogrammes de charge par millimètre carré de section.

70 à 75 kilogrammes de charge à la rupture et 18 à 20 pour 100 d'allongement et une striction telle au point de rupture que la section était moindre que le tiers de la section initiale.

La cassure était tout à nerf. La résistance au choc fut plus grande que celle présentée par un acier doux exempt de chrome.

Ce même acier chromé trempé à l'huile, quand il eut été chauffé au rouge-cerise clair, a pu soutenir, avant d'être rompu, une charge de 140 kilogrammes par millimètre carré; la charge élastique se confondant, dans ce cas, avec la charge de rupture, l'allongement a été de 3 pour 100.

Après la trempe à l'huile, l'acier recuit au rouge très-obscur a été rompu sous une charge de 110 à 120 kilogrammes par millimètre carré de section; la charge élastique fut très-voisine de la charge de rupture et la cassure tout à nerf.

II. Acier contenant : chrome 0,012, carbone 0,0034, a donné 35 à 40 kilogrammes de charge à la limite d'élasticité.

62 kilogrammes à la rupture avec 21 pour 100 d'allongement.

Trempé à l'huile, la rupture a eu lieu avec une charge de 100 kilogrammes, et 7 pour 100 d'allongement. La cassure était toute à nerf.

III. Acier contenant : chrome 0,040, carbone 0,011, a donné avant la trempe 115 kilogrammes par millimètre carré de section avec 7 ½ pour 100 d'allongement. La limite d'élasticité fut insaisissable tant elle était rapprochée de la rupture. Cassure toute à nerf [1].

Après la trempe à l'huile, cet acier a pris une telle dureté que les éprouvettes cassaient à la tête.

Des tôles en acier chromé, fabriquées dans l'usine Jacob Holtzer, ont résisté d'une manière remarquable à l'action des projectiles.

Des tôles dans lesquelles il entrait : chrome 0,022, carbone 0,006, dont l'épaisseur était de $0^{m},0035$, trempées à l'huile, ont reçu à la distance de 40 mètres une balle sortie d'un chassepot d'ordonnance : la plaque ne s'est infléchie que de 6 millimètres au point d'impart. Il est douteux, fait re-

---

[1] Les essais à la traction ont été faits sur des éprouvettes cylindriques de $13^{mm},8$ de diamètre, ayant une longueur de 100 millimètres entre les points de repère.

marquer M. Brüstlein, qu'avec d'autres aciers on ait jamais obtenu un pareil résultat. Aucune de ces tôles chromées soumises aux essais n'a criqué; ce sont celles qui avaient été trempées à l'huile sans recuit qui se sont le mieux comportées.

On joint ici des essais divers faits sur des échantillons d'acier au chrome, provenant de l'usine Jacob Holtzer, essais exécutés à la fonderie de Nevers, par le capitaine Barbier, sous la direction du colonel Maillard, en 1877.

Les essais ont porté :

1° Sur un canon de 90 millimètres, du poids de 375 kilogrammes, trempé à l'huile au jaune et recuit au rouge.

Ce canon a été pris dans un lingot de 1500 à 1600 kilogrammes. Deux barreaux cylindriques et un barreau carré ont été détachés de la troisième rondelle arrière et deux autres barreaux cylindriques de la troisième rondelle avant.

2° Sur une barre octogonale de 22 millimètres de diamètre de cercle inscrit et de 1 mètre de longueur.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

« On voit, d'après ce tableau, que la limite élastique et la résistance à la rupture des barreaux cylindriques pris à l'arrière et à l'avant du canon sont très-élevées comparativement à celles demandées dans les cahiers des charges de la Marine; l'allongement après rupture varie entre 12 et 15 pour 100 : sauf le deuxième barreau avant, qui avait un défaut de peu d'importance, tous les autres en étaient exempts.

» L'égalité de limite élastique et de résistance à la rupture des barreaux avant et arrière indique un métal d'une homogénéité parfaite.

» Le barreau carré soumis à l'épreuve du choc du boulet de 18 kilogrammes avec une hauteur de chute croissant de 5 en 5 centimètres, à partir de 1 mètre de hauteur, a donné une flèche de 25 millimètres, à une hauteur de 3 mètres, sans se rompre ni sans toucher l'enclume.

DÉSIGNATION.		TEMPÉRATURE.	DIAMÈTRE avant l'épreuve.	DIAMÈTRE après l'épreuve.	CHARGE par millimètre carré correspondant à la limite d'élasticité.	CHARGE par millimètre carré qui a produit la rupture.	ALLONGEMENT avant la rupture.	ALLONGEMENT après la rupture.	Rapport des sections.	Épreuves au choc.	OBSERVATIONS.
Canon de 90^{mm}. En acier au chrome...	Barreau cylindrique.	Jaune.	13,90	10,00	kg 44,35	kg 80,24	93,33	152,22	0,518	//	
	»	»	14,20	10,40	46,47	80,84	//	137,00	0,537	//	
Coulé au creuset. 3e rondelle..... Arrière........	Barreau carré.......	Jaune.								$3^m,00$ Flèche 25^{mm} / » 0^{mm} / $1^m,55$ Flèche 75^{mm}	Non cassé, non touché. Redressé au marteau-pilon. Cassé.
3e rondelle avant	Barreau cylindrique.	Jaune.	14,00	10,70	47,88	83,27	//	126,66	0,585	//	
	»	»	14,20	13,20	46,47	81,25	//	83,33	0,865	//	Petite soufflure.
Barre octogonale De 22^{mm} en acier. Doux au chrome Coulé au creuset	Barreau cylindrique.	Non trempé.	14,15	10,00	60,12	76,42	38,20	150,00	0,500	//	
	»	Jaune.	14,15	14,00	//	134,50	21,20	12,00	0,980	//	Rupture au collet droit.
	»	Cerise clair.	14,15	13,70	//	142,66	30,00	20,00	0,938	//	
	»	Cerise.	14,15	8,60	43,81	73,37	101,50	140,00	0,370	//	
	»	Sombre.	14,15	8,60	38,72	70,31	80,90	172,00	0,370	//	

» La forme de ce barreau ne permettant pas de le redresser en le retournant sur les couteaux de l'enclume, on l'a redressé d'un seul coup sous le marteau-pilon du poids de 2000 kilogrammes tombant de 1 mètre de hauteur. Après cette épreuve, il ne présentait ni crique ni autre défaut. Ce barreau, soumis de nouveau à la même épreuve du choc, ne s'est rompu qu'à une hauteur de 1^m,55. La cassure était très-nette et le métal ne présentait aucun défaut.

» La barre octogonale a été divisée en cinq parties égales. Pour en détacher la première partie, on a fait une entaille de 2 millimètres de profondeur avec une tranche et l'on a essayé de casser la barre en la courbant sur une enclume avec un marteau de forgeron du poids de 5 kilogrammes. La barre s'est ployée sans se rompre et sans présenter aucune crique à l'entaille.

» On l'a ensuite portée dans un gros étau de forge en la disposant de manière que l'entaille fût placée à 2 millimètres au-dessus des mâchoires, et l'on a frappé sur l'extrémité de la barre. Au vingtième coup de marteau la barre s'est rompue. La courbure était de 60 degrés environ.

» La cassure indiquait un métal nerveux et très-résistant.

» On a pu en tirer cinq barreaux cylindriques qui ont été trempés à des températures différentes et soumis à la traction.

» Le premier barreau non trempé a donné 60 kilogrammes de limite élastique, 76 de résistance à la charge de rupture et 15 pour 100 d'allongement ; on a remarqué que cet allongement ne s'est produit que sous les dernières charges.

» Le deuxième et le troisième trempés : l'un au jaune, l'autre au cerise clair, ont donné des charges de 134 à 142 kilogrammes et un allongement très-faible.

» Cet acier est susceptible d'acquérir par la trempe à une haute température une résistance qu'aucun acier n'a encore atteint jusqu'à ce jour.

» La limite élastique n'a pu être déterminée ni par l'observation du manomètre ni au moyen des courbes des allongements en fonction des charges.

» Le quatrième et le cinquième trempés au rouge cerise et au rouge sombre ont donné des résultats analogues à ceux des bons aciers à canon.

» Les cassures de cinq barreaux ont été très-nettes et n'ont présenté aucun défaut.

» En résumé, l'acier chromé coulé au creuset, trempé au jaune et recuit, du canon de 90 millimètres étant très-homogène, possédant une résistance considérable au choc et les autres qualités des meilleurs aciers à canon, pourrait être employé à la fabrication des canons de la marine si son prix de revient n'est pas trop élevé et si l'on peut obtenir le même degré d'homogénéité, en opérant sur de grandes masses.

» L'acier de la barre octogonale, grâce à sa souplesse, comparable à celle du fer doux, et à sa limite d'élasticité très-élevée lorsqu'il est employé non trempé, à sa grande résistance lorsqu'il est trempé au rouge-cerise clair, peut fournir une excellente matière pour la fabrication des projectiles de rupture et peut-être pour celles des plaques de blindage.

Deux autres échantillons d'aciers chromés, fabriqués à Unieux, ont été essayés à la fonderie de Nevers : l'acier était forgé en barreaux de 14^{mm} de diamètre.

	N° 1	N° 2
	kg	kg
Charge à la limite d'élasticité.............	74,41	68,69
Charge à la rupture.....................	120,56	124,90
Allongement pour 100 après rupture......	3,4	7,5

Au tour, à l'ajustage, à teneur égale en carbone, les

aciers chromés sont plus durs à travailler que les aciers sans chrome.

Avec 0,020 à 0,040 et 0,012 à 0,014 de carbone, un acier, alors même qu'il a été recuit, est d'une telle dureté qu'il est presque impossible d'y percer un trou avec une mèche en acier à outil ordinaire. Ces aciers, avant la trempe, sont assez tenaces pour qu'il devienne difficile d'en briser une barre en tronçons; les tranches d'acier trempé avec lesquelles on veut l'entailler refoulent. On a fabriqué avec ces aciers non trempés des lames de couteaux de bon usage. Par la trempe la dureté devient excessive, aussi les lames sont-elles sujettes à s'ébrécher, à casser.

M. Brüstlein a recueilli dans l'usine Jacob Holtzer des observations intéressantes sur la trempe des aciers chromés.

Trempés au rouge-cerise, à l'eau, ils acquièrent un grain d'une finesse extraordinaire. Quand ces aciers ont une forte teneur en chrome et en carbone, on ne voit réellement plus de grain, la cassure est comme vitreuse.

Avec une teneur de 0,020 à 0,040 de chrome et de 0,009 à 0,012 de carbone, ils prennent le même grain que par la trempe à l'huile; en les chauffant un peu plus qu'on ne le fait pour la trempe à l'eau, ces aciers deviennent, après la trempe à l'huile, assez durs pour rayer le verre.

Si, pour les tremper, on chauffe ces aciers au delà du point développant la cassure vitreuse, ils acquièrent un grain très-fin, analogue à celui de la porcelaine. Si, avant de les tremper, on les porte à une température encore plus élevée, l'acier donne des outils qui s'ébrèchent. Enfin, si l'on maintient l'acier chromé pendant quelque temps au feu jaune oxydant, la cassure présente des facettes blanches très-brillantes, de près d'un demi-millimètre carré de surface. L'acier n'a plus de corps, il est brûlé.

Les aciers chromés présentent cette particularité de ne pas décaper par la trempe à l'eau; l'oxyde formé pendant la chauffe reste adhérent, de sorte que, pour les faire recuire

(en termes d'atelier revenir), on est obligé de les décaper à la lime ou sur un grès pour juger la teinte du recuit.

Des essais faits à l'usine Jacob Holtzer montrent, ainsi qu'on l'a déjà dit, que le chrome ne saurait remplacer le carbone dans l'acier ; en d'autres termes, qu'un acier chromé est nécessairement carburé ; mais il a été reconnu que le chrome communique cependant une certaine dureté au fer sans lui donner sa propriété d'acquérir de l'élasticité par la trempe.

L'acier, en général, est, par lui-même, cristallin et le chrome qu'on y ajoute a pour effet de rendre les cristaux plus fins qu'ils ne le sont dans un acier ordinaire de même teneur en carbone.

Selon M. Brüstlein, ce serait principalement à la ténuité de leur grain que les aciers chromés devraient une ténacité qui se maintient dans toutes les phases des opérations auxquelles on les soumet. Cette particularité se manifeste aussi dans la cémentation : les aciers fondus ordinaires cémentés dans les fours acquièrent de larges facettes, tandis que les aciers chromés fondus et cémentés n'en ont que de petites.

Si les aciers chromés sont doués de qualités qui les feront apprécier pour de nombreux usages, et l'on doit citer celle de se laisser ployer et de supporter les chocs mieux qu'un acier doux non chromé, tout en ayant des résistances à la traction aussi élevées que les aciers durs, il faut avouer cependant que leur fabrication présente d'assez grandes difficultés. On se bornera à les indiquer sommairement.

L'introduction du chrome dans l'acier force de recourir à une température très-élevée pour opérer la fusion, et, durant le coulage, aussitôt que par le refroidissement la matière fondue passe du blanc vif au blanc jaunâtre, elle prend une consistance pâteuse, en un mot, l'acier chromé se fige avec une rapidité incomparablement plus grande que les autres aciers. En outre, et c'est là un grave inconvénient

pour le métal chromé, c'est que par l'action de l'air il s'oxyde et se recouvre d'une pellicule renfermant du sesquioxyde de chrome, substance des plus réfractaires, non scorifiable, de sorte qu'il est à peu près impossible qu'il n'en reste pas d'interposé dans l'acier. M. Brüstlein fait remarquer que cette circonstance, jointe à un retrait considérable, crée des difficultés que ne présentent pas les aciers ordinaires, difficultés qui augmentent avec les dimensions des lingots à couler. A cause de cette formation du sesquioxyde de chrome, il est probable qu'on ne pourra pas songer à traiter des fontes chromées comme les fontes ordinaires au four à puddler : la loupe ne se souderait pas à cause du sesquioxyde de chrome très-adhérent au métal et qui reste interposé. Enfin, si les aciers chromés peu carburés, alors même qu'il y entre 2 pour 100 de chrome, s'étirent et se forgent bien aux températures auxquelles on l'étire et on forge les aciers doux, il arrive qu'à mesure qu'augmente la proportion de carbone et de chrome, le chauffage et le travail à la forge exigent plus de ménagements, parce que cet acier prend alors facilement l'état cristallin caractérisant l'acier surchauffé.

Dans une grande masse d'alliage de fer et de chrome, il se manifeste lors du refroidissement une sorte de départ, indiqué par l'apparition d'aiguilles plus ou moins développées. En fait, l'alliage, bien avant d'être refroidi, n'a plus l'homogénéité de constitution qu'il avait alors qu'il était en fusion. Les cristaux formés sont d'autant plus développés que la masse fondue contient moins de chrome; tout au contraire, dans les alliages riches en chrome, les cristaux étant comme gênés dans leur développement sont en très-petites aiguilles donnant au métal un aspect éminemment cristallin.

M. Brüstlein a assisté à une formation instantanée des aiguilles dont il vient d'être question. Du ferrochrome en fusion étant tombé par mégarde, à côté de la lingotière, sur

une plaque de fonte, se consolida aussitôt en un amas d'aiguilles tellement ténues qu'elle ressemblait à une touffe de cheveux.

Il reste à décrire les moyens à employer pour doser le carbone et le chrome dans les aciers et dans les ferrochromes.

Dosage du carbone.

Lorsque le chrome allié au fer ne dépasse pas 0,02, le procédé de la chloruration par le bichlorure de mercure convient parfaitement pour doser le carbone. C'est ainsi qu'on a extrait 4,4 de ce combustible de 100 d'une fonte d'un haut-fourneau de Medellin, dans laquelle il entrait 1,95 de chrome qui passa facilement à l'état de sesquichlorure de chrome; au delà de cette proportion de chrome la chloruration est incomplète; après l'expulsion du chlorure de mercure dans le courant d'hydrogène, il reste avec le carbone de l'alliage inattaqué. En présence de cette difficulté, on a eu recours au dosage de carbone par la combustion opérée dans un courant de gaz oxygène sec :

1 gramme d'un ferrochrome produisit $0^{gr},171$ d'acide carbonique, représentant $0^{gr},0465$ de carbone; il fallut trente heures pour terminer la combustion, c'est-à-dire pour que le poids de la solution alcaline absorbant l'acide carbonique n'augmentât plus. La nacelle en platine, dans laquelle le ferrochrome avait été brûlé, contenait nécessairement un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome; le mélange fut soumis au rouge pendant huit heures dans un courant de gaz chlorhydrique sec. Le fer et le chrome furent entraînés à l'état de chlorures, et il y eut pour résidu de la silice très-blanche, ne renfermant pas trace d'acide titanique.

Le dosage du carbone par la combustion dans l'oxygène, imaginé par Regnault, est le procédé type devant servir de contrôle pour tout autre procédé, mais il est d'une

application difficile, à cause de la lenteur de son exécution.

On a cherché à doser le carbone de l'alliage carburé de chrome, en chlorurant les métaux, non plus par le bichlorure de mercure, mais directement par le chlore. Cette méthode fut employée par Berzélius; elle exigeait, on le conçoit, que le chlore fût absolument exempt d'air atmosphérique, condition si difficile à remplir que Roze la jugea défavorablement et chercha à substituer au chlore l'iode ou le brome pour éliminer les métaux ([1]). Cette substitution ne fut pas heureuse : aussi n'a-t-elle pas été adoptée.

Plus tard, M. Schlœsing ayant institué un appareil permettant d'obtenir le chlore pur, la chloruration directe devint praticable ([2]).

Le métal carburé est placé dans une nacelle de porcelaine introduite dans un tube en verre de Bohême. Quand on est assuré que l'appareil est purgé d'air et de vapeurs aqueuses, on porte le tube au rouge; les chlorures formés sont entraînés vers la partie froide du tube. On applique le feu de manière à prévenir les obstructions. Quand la chloruration est terminée, on continue à faire passer le courant de chlore jusqu'au refroidissement; on trouve alors dans la nacelle la totalité du carbone mêlé aux petites quantités de matière sur lesquelles le chlore n'a pas exercé d'action. La nacelle avec le carbone est exposée pendant quelque temps sur un bain de sable pour en expulser le chlore. En cet état, le carbone ne saurait être dosé en brûlant à l'air : il faut avoir recours à une combustion en vase clos afin de recueillir dans des condensateurs à potasse l'acide carbonique produit. Dans mon opinion, quand il s'agit uniquement de doser le carbone uni à un métal en le transformant en acide carbonique, il est préférable d'avoir recours au procédé de Regnault, surtout

---

([1]) Roze, *Traité de Chimie analytique*, t. II, p. 276.
([2]) Schloesing, *Annales de Chimie et de Physique*.

si, comme j'ai lieu de l'espérer, on parvient à en abréger la durée.

Dans les expériences faites au Conservatoire, on a opéré la chloruration directe du métal carburé par le courant de chlore en chauffant assez fortement le tube où se trouvait la nacelle pour expulser non-seulement le chlorure de fer, mais aussi les chlorures bien moins volatils de chrome et de manganèse; il est nécessaire de chauffer jusqu'au point où le verre de Bohême se ramollit. Pour doser le carbone combiné obtenu, en le brûlant à l'air à une basse température, il est nécessaire de prendre quelques précautions qu'on indiquera dans la description des expériences où l'on a fait usage de chlore pur obtenu avec l'appareil de M. Schlœsing.

I. 1 gramme de ferrochrome bien pulvérisé fut placé dans une nacelle en porcelaine introduite dans un tube de verre de Bohême au moyen d'un chariot d'amiante. Lorsque l'air fut expulsé par le courant de chlore, on commença peu à peu à chauffer le tube. La matière émettait d'abondantes vapeurs rougeâtres de chlorure de fer qui vinrent se condenser dans la partie postérieure du tube. Lorsque les vapeurs rouges furent dissipées, on éleva la température au rouge-cerise pour chasser le chlorure de chrome. Après deux heures de chauffe, on laissa refroidir en maintenant le courant de chlore. La nacelle fut alors introduite dans un étui en verre et portée sur le plateau de la balance. La matière qu'elle contenait avait l'aspect du charbon qu'on retire par la chloruration au moyen du sublimé : elle pesa $0^{gr},058$. Après la combustion à l'air et la réduction des cendres par l'hydrogène, le résidu a pesé $0^{gr},004$.

On a alors pour le poids du carbone brûlé $0^{gr},054$.

La proportion de carbone paraissant trop forte, on fit un second dosage en opérant sur la même quantité d'alliage. Le résidu contenu dans la nacelle, après refroidissement dans le courant de chlore, pesa encore $0^{gr},054$.

On fit passer alors sur cette matière, au rouge, un courant d'hydrogène.

Le poids fut réduit à................	gr 0,045
Avant le passage de l'hydrogène.......	0,054
Perte dans l'hydrogène..........	0,009

La teneur en carbone répondait donc à 0gr,041, cendres déduites.

La perte constatée après l'action de l'hydrogène consistait en chlore condensé dont l'odeur fut reconnue dans les dosages subséquents et qu'on n'avait pas expulsé dans la première expérience.

On crut devoir s'assurer que le chlore n'a pas d'action sur le carbone pur à la température du rouge-cerise.

Deux nacelles furent mises dans le tube traversé par le chlore, la première contenant du graphite exempt de phosphore, la seconde 1 gramme d'un nouvel échantillon de ferrochrome. Après deux heures de chauffe, les nacelles refroidies dans le courant de chlore furent retirées. Le graphite n'avait varié ni de poids, ni d'aspect.

La matière noire extraite du ferrochrome pesait......	gr 0,089
Après une chauffe d'un quart d'heure dans l'hydrogène.	0,0755
Perte...................................	0,0135

La nacelle fut replacée dans le chlore et chauffée pendant deux heures :

Après refroidissement, elle pesa..........	gr 0,0755
Après l'action de l'hydrogène............	0,0655
Perte..........................	0,0100

La combustion opérée à l'air ne présenta rien de particulier :

Le résidu de la nacelle chauffé et refroidi dans l'hydrogène pesa..............................	gr 0,012
Avant la combustion..........................	0,0655
Le carbone brûlé pesait.........................	0,0535

Dans le résidu pesant $0^{gr},012$ on trouva $0^{gr},00025$ de manganèse à l'état d'oxyde brun ayant échappé à la chloruration, quantité qui ne pouvait exercer aucune influence sur le résultat.

Un second dosage exécuté sur le même ferrochrome donna $0^{gr},052$ de carbone combiné.

Le dosage du carbone dans ce ferrochrome fut contrôlé par une combustion opérée dans un courant d'oxygène pur.

1 gramme de matière donna, en soixante-huit heures, $0^{gr},200$ d'acide carbonique, égal à carbone $0^{gr},0544$.

Enfin par le même procédé dans le courant de gaz oxygène, d'un ferrochrome d'Amérique on obtint : carbone $0^{gr},0429$.

Dosage du carbone contenu dans les alliages de fer et de tungstène et dans les alliages de fer et de manganèse.

La difficulté qu'on éprouva pour séparer du ferrochrome le carbone par l'action du bichlorure de mercure s'était déjà présentée quand on opérait sur le ferrotungstène et sur le ferromanganèse.

Il restait bien toujours des résidus charbonneux : dans un cas le charbon contenait un composé de tungstène ; dans l'autre un composé de manganèse, dont la nature changeait pendant la combustion du carbone opérée à l'air. Le gaz hydrogène qu'on faisait ensuite intervenir pour réduire ces composés ne les ramenait pas à l'état auquel on les avait pesés immédiatement après la chloruration. Ainsi le tungstène devenait de l'oxyde bleu et le manganèse, en grande partie, de l'oxyde brun. Il fallut donc, pour doser le carbone contenu dans ces alliages, faire une combustion dans un courant d'oxygène et recueillir l'acide carbonique formé dans un appareil à potasse, opérant, en un mot, ainsi qu'on avait fait pour les ferrochromes carburés. J'ai déjà fait remarquer quelle est la lenteur de ce

procédé; on pensa qu'il serait possible de l'abréger en opérant d'abord la chloruration par le chlore gazeux et, après avoir obtenu le carbone, débarrassé du chlore condensé par un courant d'hydrogène, le brûlant dans un appareil à combustion pour recueillir l'acide carbonique; on diminuerait par ce moyen la quantité de métaux à oxyder. Voici le détail d'une opération exécutée sur un ferrotungstène et sur un ferromanganèse.

I. 1 gramme de ferrotungstène en poudre fut mis dans une nacelle en porcelaine placée sur un chariot d'asbeste qu'on introduisait dans un tube de verre de Bohême en communication avec le générateur de chlore. On porta graduellement le tube à la température du rouge obscur, puis au rouge-cerise.

La chloruration achevée, la matière charbonneuse étant refroidie dans le courant, le chlore condensé expulsé par l'hydrogène, cette matière pesa $0^{gr},215$. Brûlée dans le tube à combustion, on obtint $0^{gr},115$ d'acide carbonique, soit $0^{gr},033$ de carbone; le résidu pesait $0^{gr},232$, ayant augmenté de $0^{gr},017$, augmentation qui s'explique par une formation d'acide tungstique.

II. 1 gramme de ferromanganèse, traité par le même procédé, donna après la combustion $0^{gr},180$ d'acide carbonique, soit $0^{gr},0487$ de carbone. L'attaque par le chlore gazeux exigea un temps plus considérable que pour le ferrotungstène, par la raison que, le chlorure de manganèse étant très-peu volatil, il est nécessaire de prolonger la durée du courant de chlore. En effet, la volatilisation de ce chlorure exige une température à laquelle le verre de Bohême commence à être ramolli.

La volatilisation du chlorure de fer ayant lieu à une température peu élevée, au rouge obscur, il est probable qu'on pourrait tirer parti de cette différence de volatilité des deux chlorures pour se procurer du chlorure de manganèse pur.

La proportion de $0^{gr},0487$ de carbone s'approche de celle qu'on avait trouvée dans la même matière, soit par la chloruration par le sublimé corrosif, soit par la combustion dans un courant d'oxygène.

Comme ce composé est très-employé dans certaines usines, il ne sera pas inutile de faire connaître quelques résultats consignés dans le registre de mon laboratoire.

I. — *Ferromanganèse de l'usine de Terre-Noire (Loire).*

Fer	50,35	36,26
Manganèse	43,76	56,18
Carbone	4,70	5,90
Silicium	0,28	0,06
Phosphore	0,01	0,02
	99,10	98,42

II. — *Ferromanganèse d'Italie, obtenu au haut-fourneau, remis par M. Ponsard.*

Fer	58,78
Manganèse	34,01
Carbone	4,75
Silicium	1,17
Phosphore	0,12
Soufre	traces
	99,43

III. — *Ferromanganèse fabriqué en Allemagne.*

Fer	41,20
Manganèse	51,29
Carbone combiné	5,40
Graphite	0,00
Silicium	2,57
Phosphore	traces.
Soufre	»
Azote	0,10
	100,56

Aujourd'hui on obtient de ces alliages dans lesquels il entre 0,80 de manganèse. Ces ferromanganèses présentaient ces caractères : blancs, argentins, durs, non attirables à l'aimant.

On sait que, il y a quelques années, le colonel Caron, directeur du laboratoire du Comité d'artillerie, a constaté, par des expériences nombreuses, que le manganèse introduit dans la fonte et dans l'acier, dans les proportions de 1 à 2 pour 100, permettait d'obtenir des lingots exempts de soufflures.

Dosage au chrome.

Lorsque, par sa richesse en chrome, l'alliage n'est pas complétement attaquable par l'acide nitrique ou par l'eau régale, il faut avoir recours à l'action du bisulfate de potasse.

1 gramme de ferrochrome est traité par 15 grammes de bisulfate de potasse dans un grand creuset de platine. Voici comment on procède : après avoir liquéfié le sel, on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il soit devenu visqueux, on dépose le métal finement pulvérisé à la surface. On chauffe lentement d'abord, puis on élève ensuite la température lorsque l'effervescence a cessé, et l'on termine par une chauffe au rouge-cerise pendant dix minutes. Le creuset étant refroidi, on en détache le culot qui doit être homogène : la présence de quelques points noirs indiquerait qu'il est resté de l'alliage non attaqué; dans ce cas, il faut prolonger l'action de la chaleur. L'attaque terminée, le culot blanc verdâtre qu'on obtient est concassé grossièrement et mis en digestion, à chaud, dans environ $\frac{3}{4}$ de litre d'eau distillée, où il se dissout rapidement. On ajoute de l'ammoniaque pour précipiter l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome. Le liquide, porté à l'ébullition, est maintenu à cette température pendant cinq minutes pour chasser l'excès d'ammoniaque. On verse sur un filtre sans pli ; le précipité

recueilli est lavé deux ou trois fois avec de l'eau bouillante. On laisse égoutter; puis, au moyen d'une spatule, on porte les oxydes dans une capsule de platine, où on les mélange avec 8 grammes de nitre et 2 grammes de carbonate de potasse. On dessèche au bain de sable, puis l'on pose la capsule sur un bec Bunsen et l'on calcine au rouge pendant un quart d'heure. L'oxyde de chrome est transformé complétement en chromate de potasse, l'oxyde de fer reste insoluble. On sépare le chromate de potasse en épuisant la matière par l'eau chaude et en jetant sur un filtre. La liqueur filtrée, rendue légèrement acide par une addition d'acide acétique, est portée à l'ébullition pendant quelques minutes, filtrée ensuite pour séparer l'oxyde de fer, très-divisé, qui passe quelquefois à travers le filtre par suite d'un lavage prolongé. On neutralise exactement par la potasse à l'alcool, et l'on ajoute du nitrate de protoxyde de mercure pour précipiter le chrome à l'état de chromate de protoxyde de mercure. Après un repos de quelques heures, on recueille le précipité sur un filtre en papier suédois; il est lavé à l'eau bouillante, séché et calciné dans une capsule de platine tarée. Le résidu de la calcination est formé d'oxyde de chrome d'un beau vert, dont le poids, multiplié par 0,69, donne la quantité de chrome métallique contenu dans 1 gramme de l'alliage. Voici les résultats de quelques dosages effectués par le procédé qu'on vient de décrire :

	Chrome.
Ferrochrome d'Amérique...............	0,0487
Ferrochrome d'Unieux..................	0,3622
» »	0,6715
» »	0,1980
Acier chromé fabriqué en Amérique.......	0,0044
» »	0,0149
Acier chromé fabriqué à l'usine d'Unieux..	0,0124
» » ..	0,0227

Tentative de dosage du chrome dans les aciers et les fontes chromés par l'action au rouge du gaz chlorhydrique.

Quelques auteurs ayant admis la fixité de l'oxyde de chrome à la température rouge dans un courant d'acide chlorhydrique, on pouvait espérer de séparer le fer du chrome en oxydant d'abord l'alliage de ces métaux et plaçant ensuite les oxydes dans un tube chauffé au rouge, que traversait un courant de gaz chlorhydrique sec, le fer devant être entraîné à l'état de chlorure et le chrome rester à l'état d'oxyde. Ce procédé rapide et net, comme le sont généralement les procédés par la voie sèche, aurait présenté de grands avantagees.

Pour en apprécier la valeur, on fit quelques expériences.

Dans un tube de platine disposé sur une grille à gaz, et relié à un générateur de gaz chlorhydrique sec, on introduisit deux nacelles en porcelaine. La première contenait le produit calciné provenant de l'oxydation de 1 gramme d'acier chromé par l'acide nitrique; la seconde nacelle, séparée de la première par un intervalle de 8 à 10 centimètres, et placée du côté de l'arrivée du gaz, était remplie d'oxyde de chrome pur, calciné au rouge vif. Cet oxyde avait été préparé avec un grand soin, en précipitant le chromate neutre de potasse, en solution très-étendue, par le nitrate de protoxyde de mercure, en lavant par décantation avec de grands volumes d'eau, et finalement en jetant sur un filtre, et continuant le lavage jusqu'à ce que le liquide filtré ne donnât plus de résidu à l'évaporation. Le chromate de mercure, séché à l'étuve, avait été décomposé au rouge vif dans une capsule de platine; l'oxyde de chrome ainsi obtenu n'éprouvait aucune perte par une calcination prolongée.

Les deux nacelles étant ainsi disposées, on fit passer le

courant de gaz chlorhydrique pendant quatre heures, en portant le tube à la température du rouge-cerise. Après le refroidissement, la nacelle contenant les oxydes de l'acier chromé ne contenait plus qu'une quantité insignifiante d'oxyde de chrome. En portant la seconde nacelle sur le plateau de la balance, on constata une variation sensible du poids de l'oxyde de chrome.

		Perte.
Avant l'expérience, l'oxyde de chrome pesait	0gr,6155	
Après quatre heures de chauffe dans le gaz chlorhydrique	0,4565	= 0gr,159
Oxyde de chrome, chauffé de nouveau pendant quatre heures, ne pesa plus que	0,407	= 0,049
Replacée encore pendant quatre heures, à la sortie, la matière pesa	0,3525	= 0,055
On replaça la nacelle pendant six heures, et, après ce temps, il ne resta plus que	0,2105	= 0,145
En additionnant les pertes successives, on a trouvé que la matière avait perdu		0,405

Dans une expérience, faite dans un tube en verre de Bohême, la matière perdit 0gr,027 au bout de deux heures de chauffe, et dans la partie froide du tube il se condensa un bel anneau de sesquichlorure de chrome.

On pouvait donc conclure que l'oxyde de chrome n'est pas fixe dans un courant de gaz chlorhydrique à la température du rouge-cerise, et par conséquent qu'il n'était pas possible de doser le chrome dans les aciers et les fontes chromés par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique, l'oxyde de chrome étant attaqué et entraîné par cet acide, ainsi qu'on l'avait reconnu dans une expérience décrite à la page 114.

Cependant, ayant eu connaissance d'un Mémoire de M. Ditte, professeur à la Faculté des Sciences de Caen, dans lequel il établit que l'on peut séparer le sesquioxyde de chrome du sesquioxyde de fer par le procédé qu'on avait

essayé sans succès au Conservatoire des Arts et Métiers, j'ai cru devoir procéder à de nouvelles recherches :

I. On avait introduit dans une nacelle, placée dans un courant de gaz chlorhydrique sec, un mélange de sesquioxyde de fer et de sesquioxyde de chrome contenant 100 de ce sesquioxyde.............. 100
Après deux heures de chauffe, au rouge vif, on a retrouvé.................................. 97
Après une heure de chauffe...................... 80
Après une autre heure de chauffe................. 77

Ainsi, dans cette expérience, le sesquioxyde de chrome disparu s'élève à 0,23.

II. En opérant à une température moins élevée et plus prolongée sur la même quantité d'oxyde, renfermant sesquioxyde de chrome.................. 100
Après 6 heures de chauffe, on trouve pour résidu : sesquioxyde de chrome....................... 70
Perte en sesquioxyde de chrome... 0,30

Dans les deux expériences, il y a eu, dans la partie froide du tube, apparition de paillettes de sesquichlorure de chrome disséminées dans le protochlorure de fer.

III. On a soumis du sesquioxyde de chrome pur et fortement calciné à un courant formé d'un mélange de gaz chlorhydrique et de gaz hydrogène purs et secs.
Le sesquioxyde de chrome pesait............. 0,575
Après deux heures de chauffe au rouge, poids.... 0,567
Perte........... 0,008

La température n'avait pas été aussi élevée que dans les expériences I et II; néanmoins, il y eut dans le tube dépôt de sesquichlorure de chrome. La nacelle renfermant l'oxyde de chrome fut chauffée à la sortie du tube à la lampe d'émailleur; la flamme devint fuligineuse et la paroi interne de la nacelle prit une teinte violacée. Il existait donc du sesquichlorure dans l'oxyde,

la chaleur n'ayant pas été assez intense pour l'expulser. M. Damour assistait à cette expérience; il constata la présence du chrome dans le tube de verre et sur la paroi de la nacelle de platine, ainsi que l'absence du vanadium qu'on rencontre quelquefois dans le chromate neutre de potasse du commerce. Dans une autre série de recherches on reconnut que, même à un degré de chaleur très-élevé, le sesquioxyde de chrome n'est pas réduit par l'hydrogène. Il est par conséquent assez singulier qu'un oxyde irréductible par ce gaz soit attaqué et chloruré par le gaz chlorhydrique, et il est évident que cette chloruration est un obstacle au dosage du chrome, qu'on avait eu l'espoir de réaliser en éliminant l'oxyde de fer mêlé à l'oxyde de chrome par l'intervention d'un courant de gaz chlorhydrique. En d'autres termes, le procédé employé pour séparer par la voie sèche, à l'aide d'un courant d'acide chlorhydrique passant au rouge sur l'oxyde de fer mélangé à l'alumine, ne saurait être appliqué à la séparation d'un mélange de sesquioxyde de fer et de sesquioxyde de chrome.

LETTRE

DE M. ISIDORE PIERRE, DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN, A M. LE PROFESSEUR DUMAS.

Caen, 3 août 1878.

Très-cher et vénéré Maitre,

Vous me demandez de résumer en quelques mots le résultat de nos longues études sur les produits qui accompagnent l'alcool vinique et qui peuvent exagérer ses effets nuisibles sur la santé des consommateurs; je réponds à votre désir.

Les substances qui peuvent se rencontrer naturellement

dans les alcools du commerce en modifient notablement le goût et peuvent, dans les rectifications, s'accumuler dans les produits qui passent les premiers ou dans ceux qui passent les derniers; et comme la présence de ces substances, autres que l'alcool vinique, lui communique généralement un mauvais goût, on désigne sous le nom de *mauvais goût de tête* les premières parties condensées, et sous le nom de *mauvais goût de queue* celles qui ne se condensent qu'à la fin des rectifications.

Mauvais goût de tête.

Les matières qui constituent les mauvais goûts de tête sont généralement moins stables que celles qui constituent les mauvais goûts de queue.

On trouve principalement dans les mauvais goûts de tête de l'aldéhyde, dont la séparation complète par rectification présente d'assez sérieuses difficultés; nous sommes pourtant parvenus à en séparer plus de 150 litres.

On y trouve également de l'éther acétique; nous avons pu en séparer plus d'un hectolitre.

On y trouve encore de l'alcool propylique; nous avons pu en séparer plus d'un hectolitre.

La séparation et les manipulations relatives à l'*aldéhyde* ne sont pas sans danger pour la santé des opérateurs, attendu que l'aldéhyde est un suffocant à la manière de l'acide sulfureux, absorbant facilement l'oxygène de l'air humide et entravant l'acte chimique de la respiration.

On peut être renversé instantanément en respirant amplement dans un flacon d'aldéhyde.

Je me suis laissé dire qu'à Rouen, dans le quartier Martinville, certains débitants d'eau-de-vie contenant de l'aldéhyde poussent à la porte leurs clients dès qu'ils ont avalé cette infernale boisson, pour éviter chez eux la manifestation des conséquences qui en peuvent résulter.

L'aldéhyde, surtout en présence de l'alcool et de l'eau, peut subir des transformations parmi lesquelles se trouvent des produits excessivement poivrés, dont un millième suffit pour donner à l'alcool cette saveur à un très-haut degré.

C'est dans ces produits que se trouvent les substances colorées, depuis le jaune de chlore pâle jusqu'au rouge de soufre pâteux, et les produits qui s'échauffent spontanément dont il a été question dans nos études.

L'éther acétique est un anesthésique énergique dont il faut se défier, et qui, introduit habituellement dans l'économie, doit y produire des désordres.

L'alcool propylique est d'autant plus à craindre que sa présence, dans les proportions de 2 à 3 pour 100, ne donne à l'alcool aucun mauvais goût, et que, même dans la proportion de $3\frac{1}{2}$ à 4 pour 100, il ne produit d'autre impression à la dégustation qu'un peu plus de montant.

Mauvais goût de queue.

Dans les mauvais goûts de queue on trouve entre autres :

De l'alcool propylique ;

De l'alcool butylique ; nous en avons séparé plus de 150 litres ;

De l'alcool amylique (c'est le produit dominant) ;

Enfin une huile essentielle particulière et des produits poivrés.

Les vapeurs d'alcool amylique, surtout lorsqu'elles contiennent des traces d'huile essentielle, irritent violemment les bronches. Je l'ai malheureusement appris par expérience.

L'action de ces alcools impurs du commerce doit être une résultante de toutes les actions partielles, et je puis certifier que cette résultante, même à ne considérer que l'action sur les organes de la respiration, doit être déplorablement active.

Pour nous assurer à nous-mêmes et pour donner à tous les savants le droit d'appliquer les moyens de constater la présence de ces substances et de les séparer, nous avons pris un brevet que nous avons nourri pendant deux ans et laissé tomber dans le domaine public.

Toutes ces impuretés passent à la rectification au-dessous de 100 degrés, même l'alcool amylique qui bout cependant à 130 degrés. Nous avons donné dans un Mémoire l'explication de cette sorte de paradoxe.

Voici la substance du brevet périmé :

Déshydratation préalable par le carbonate de potasse ;

Destruction de l'aldéhyde.

Quand on ne déshydrate pas, on peut avoir un produit au titre de 85, dont nous avons obtenu une soixantaine de litres, qui contient de l'eau, de l'alcool vinique, de l'alcool butylique, de l'alcool amylique et de l'alcool propylique en proportions qui varient peu. Nous l'avions d'abord pris pour de l'alcool propylique, dont il avait la composition centésimale.

Agréez, etc.

Isidore PIERRE.

NOTE SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES FEUILLES DE GÉLATINE;

Par M. A. BERTIN.

La colle-forte se trouve habituellement dans le commerce sous la forme de plaques rectangulaires divisées en petits losanges par les mailles du filet sur lequel on les a fait sécher. Toutes ces plaques agissent énergiquement sur la lumière polarisée, à la façon des verres trempés. Au microscope polarisant, elles donnent, en beaucoup d'en-

droits, des franges assez semblables à celles des cristaux biaxes, mais ces franges sont irrégulières et irrégulièrement placées.

Il n'en est pas de même des feuilles de gélatine employées par les lithographes : celles-ci ont des propriétés optiques constantes et bien définies, comme celles des lames cristallisées. On les obtient en coulant une dissolution chaude et concentrée de colle-forte sur une lame de verre, lavée au fiel de bœuf pour empêcher l'adhérence et bordée par un cadre en bois ou en carton. Au bout de quelques heures, la gélatine est solidifiée et l'on peut détacher de la vitre une feuille transparente plus ou moins mince. Laissons de côté les feuilles très-minces, dites *pelures*, qui ne peuvent nous servir à rien et ne gardons que celles qui ont de $\frac{1}{4}$ à $\frac{3}{4}$ de millimètre, soit $\frac{1}{2}$ millimètre en moyenne. Nous les couperons en lames carrées que nous pourrons superposer pour les observer.

Dans la lumière polarisée parallèle, une seule lame modifie déjà notablement les couleurs de la plaque à deux rotations : quatre lames, formant ensemble une épaisseur de $2^{mm},5$, sont encore assez transparentes pour pouvoir être mesurées au saccharimètre. On constate ainsi que les feuilles de gélatine ont un pouvoir rotatoire gauche, sensiblement proportionnel à l'épaisseur et d'environ 4 degrés par millimètre. Mais cette observation ne fait que confirmer le pouvoir rotatoire de la gélatine, qui est connu depuis longtemps.

Observée au microscope polarisant (préalablement réglé à l'extinction, une lame de gélatine donne une croix noire dont les bras sont parallèles aux sections principales du polarisateur et de l'analyseur : ces bras vont jusqu'au centre, comme si le pouvoir rotatoire n'existait pas. Une seconde lame fait apparaître un anneau noir sur les bords du champ. Avec une troisième cet anneau se colore en rouge ; avec une quatrième, l'anneau rouge est entouré de

vert. Une cinquième lame fait naître un second anneau sur les bords du champ, une sixième détache cet anneau des bords et le rend très-apparent. L'épaisseur est alors de $3^{mm},6$. Avec 1 millimètre de plus, quel que soit le nombre des lames, on obtient trois anneaux; mais la lumière est très-affaiblie. On augmente beaucoup la transparence en mouillant les lames, soit avec de l'eau, soit avec de l'alcool. On croirait alors avoir sous les yeux un cristal uniaxe perpendiculaire, comme un spath ou mieux encore un mica vert, dont la transparence est plus analogue à celle de nos lames. Seulement la croix, qui va toujours jusqu'au centre, y est affaiblie, comme si le pouvoir rotatoire propre de la gélatine reprenait son influence.

Combinés avec un mica d'un quart d'onde par la méthode connue, ces anneaux se montrent nettement *négatifs,* comme ceux du spath.

J'ai essayé de faire également des feuilles de dextrine, de gomme arabique et d'albumine. L'albumine s'est fendillée en tout petits fragments; mais avec les feuilles de gomme et de dextrine les fragments ont été assez gros pour pouvoir être observés à la manière des lames de gélatine. Ils m'ont encore donné les mêmes anneaux; mais cette fois ils étaient *positifs* comme ceux du quartz.

A quoi peut tenir cette différence de signe entre deux substances en apparence amorphes et d'une fabrication identique? On en trouvera la cause en examinant la manière dont elles se solidifient. La couche de gélatine se contracte en devenant solide; elle exerce contre les bords du cadre qui la retient une traction considérable, qui souvent la brise. La feuille de gélatine est donc tendue latéralement, et par conséquent comprimée perpendiculairement à sa surface; elle doit donc être comme le verre comprimé, c'est-à-dire *négative*.

C'est tout le contraire pour les lames de gomme et de dextrine. Les premières se boursouflent en se solidifiant,

les secondes se brisent en fragments dont les bords sont relevés : toutes les deux augmentent donc de surface en se solidifiant, comme si la matière était dilatée perpendiculairement à la surface. Les lames de gomme et de dextrine doivent donc se comporter comme le verre dilaté, c'est-à-dire qu'elles doivent être *positives*.

Il me paraît donc que la double réfraction accidentelle des lames de gélatine, de gomme et de dextrine, est due à une sorte de trempe résultant de leur mode de fabrication, et que la différence de signe de cette biréfringence tient à une différence dans le sens de la traction moléculaire produite par la solidification.

RECHERCHES SUR LA LIQUÉFACTION DES GAZ;

Par M. L. CAILLETET.

Les premières recherches relatives à la liquéfaction des gaz sont dues à Faraday. Ces mémorables travaux ont été retracés par M. Dumas dans l'Éloge historique de Faraday, prononcé devant l'Académie des Sciences [1].

« Lavoisier, dit l'illustre Secrétaire perpétuel, cherchant quelles conditions peuvent accroître ou réduire la masse de l'atmosphère, suppose la Terre transportée plus près du Soleil, dans les chaudes régions où se trouve Mercure par exemple, et fait voir que dans cette situation l'eau se convertirait tout entière en vapeurs, ainsi que d'autres corps, et que l'air s'en trouverait augmenté.

» La Terre, au contraire, serait-elle transportée dans des régions très-froides, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers et le liquide que nous connaissons se transformeraient en rochers très-durs. L'air ou quelques-

(1) Séance publique du 18 mai 1866.

unes de ses parties cesseraient d'exister à l'état de vapeurs élastiques, faute d'un degré de chaleur suffisant, et il en *résulterait de nouveaux liquides dont nous n'avons aucune idée.* Il appartenait à Faraday de réaliser, par les expériences les plus brillantes, ces dernières suppositions de Lavoisier et de convertir presque tous les gaz connus en liquides dont les propriétés extraordinaires avaient échappé en effet à toutes les prévisions.

» Le chlore se dissout dans l'eau. A quelques degrés au-dessous de zéro, le liquide se congèle, et il s'en sépare une neige jaunâtre contenant à peu près en poids un quart de chlore et trois quarts d'eau. Voilà l'humble point de départ de ces belles découvertes. Faraday prend cette matière, en remplit un tube de verre, le ferme hermétiquement et le plonge dans l'eau tiède; le composé neigeux formé d'eau et de chlore se fluidifie et les deux corps qui le formaient se séparent. L'eau reprend sa forme liquide ordinaire, mais le chlore devenu libre, ne trouvant plus le large espace dont il aurait besoin pour se convertir en gaz, comprimé par sa propre vapeur, se change pour la plus grande partie en liquide jaune pâle très-mobile.

» Faraday ne tardait pas à réaliser la liquéfaction d'un grand nombre de gaz par ce procédé si simple. Il renfermait dans des tubes de verre de faible capacité les substances liquides ou solides capables de fournir un grand volume de gaz, il les forçait à réagir dans cet espace étroit, et le gaz se liquéfiait en se produisant. Mais chacun comprendra que ces tubes composaient une artillerie toujours prête à gronder et que pour reconnaître les propriétés de ces dangereux liquides, mesurer la pression de leur vapeur à diverses températures, déterminer leur densité, les étudier en un mot dans tous leurs détails, il fallait une rare dextérité. Faraday était à la fois hardi et prudent; il eut à subir beaucoup d'explosions dans cette longue et difficile investigation, il n'eût à regretter aucun accident ni pour

lui-même, ni pour les autres, en vrai chimiste qui n'a peur de rien et qui se défie de tout. »

Faraday, en employant des appareils qui lui permettaient de comprimer les gaz à 50 atmosphères pendant qu'il les refroidissait au moyen d'un mélange d'éther et d'acide carbonique neigeux, put liquéfier le gaz oléfiant, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié (déjà liquéfié par MM. Dumas et Soubeyran); il solidifia les acides bromhydrique et iodhydrique, sulfureux et sulfhydrique, hypochlorique, le protoxyde d'azote, le cyanogène et le gaz ammoniac. Thilorier (1), en appliquant la méthode de Faraday et à l'aide d'appareils de grandes dimensions, put obtenir plusieurs kilogrammes d'acide carbonique neigeux. Natterer (2), de son côté, liquéfia le protoxyde d'azote en le comprimant au moyen d'une pompe dans un cylindre métallique.

L'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone et le gaz des marais seuls ne purent être liquéfiés. M. Andrews, par une série de remarquables travaux (3), s'assura que les gaz réfractaires ne se liquéfiaient pas lorsque, après avoir été refroidis au moyen de l'acide carbonique neigeux, on réduisait leur volume à :

Pour	l'air.............	$\frac{1}{675}$
»	l'oxygène.........	$\frac{1}{554}$
»	l'hydrogène.......	$\frac{1}{500}$
»	l'oxyde de carbone..	$\frac{1}{278}$
»	le bioxyde d'azote..	$\frac{1}{680}$

(1) *L'Institut*, t. III, 1834, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. LX.
(2) *Annales de Poggendorf*, t. LXII, p. 132.
(3) *Report of British Assoc.*, 1861.

M. Berthelot constata également[1] que les gaz réputés réfractaires ne se liquéfiaient pas, lorsque, après les avoir renfermés à la partie supérieure d'un thermomètre à parois épaisses, on les comprimait vers 800 atmosphères en dilatant le mercure par la chaleur.

J'ai étudié récemment la condensation des gaz en employant un appareil qui permet de les comprimer sans danger, dans un réservoir en verre.

Mon appareil se compose : 1° d'un compresseur ; 2° d'un récipient en acier dans lequel est ajusté le réservoir en verre destiné à contenir les gaz.

Le compresseur que j'ai employé dans mes premières expériences (*fig.* 1) [2] se compose d'un cylindre creux A en acier doux, fixé horizontalement à un bâti en fonte au moyen de brides BB. Un piston plongeur en acier pénètre dans le cylindre en traversant un cuir embouti. L'extrémité opposée du piston se termine par une vis à filets carrés engagée dans l'écrou F, fixé lui-même au centre du volant M. Une pièce en fer reposant sur des glissières l'empêche d'être entraînée dans le mouvement de rotation : le piston plongeur devra donc avancer ou reculer dans le cylindre suivant la direction imprimée au volant au moyen des chevilles dont il est muni.

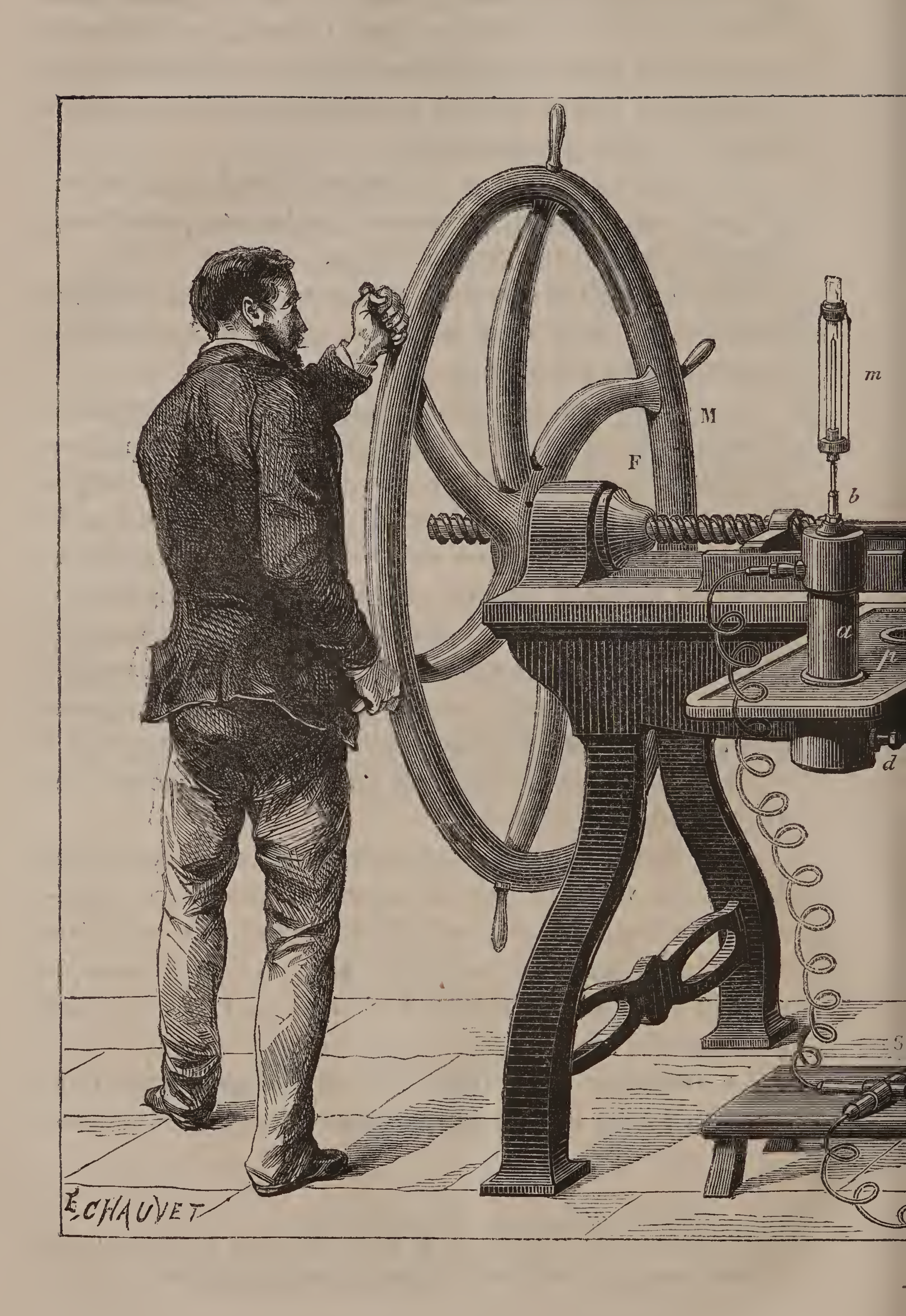
Pour introduire l'eau dans le cylindre, on la verse dans le vase en verre G, mis en communication avec l'intérieur de l'appareil par un étroit conduit qui peut être fermé hermétiquement au moyen de la vis à pointe conique qui fait corps avec le volant O. En retirant le piston, l'eau pénètre dans le cylindre.

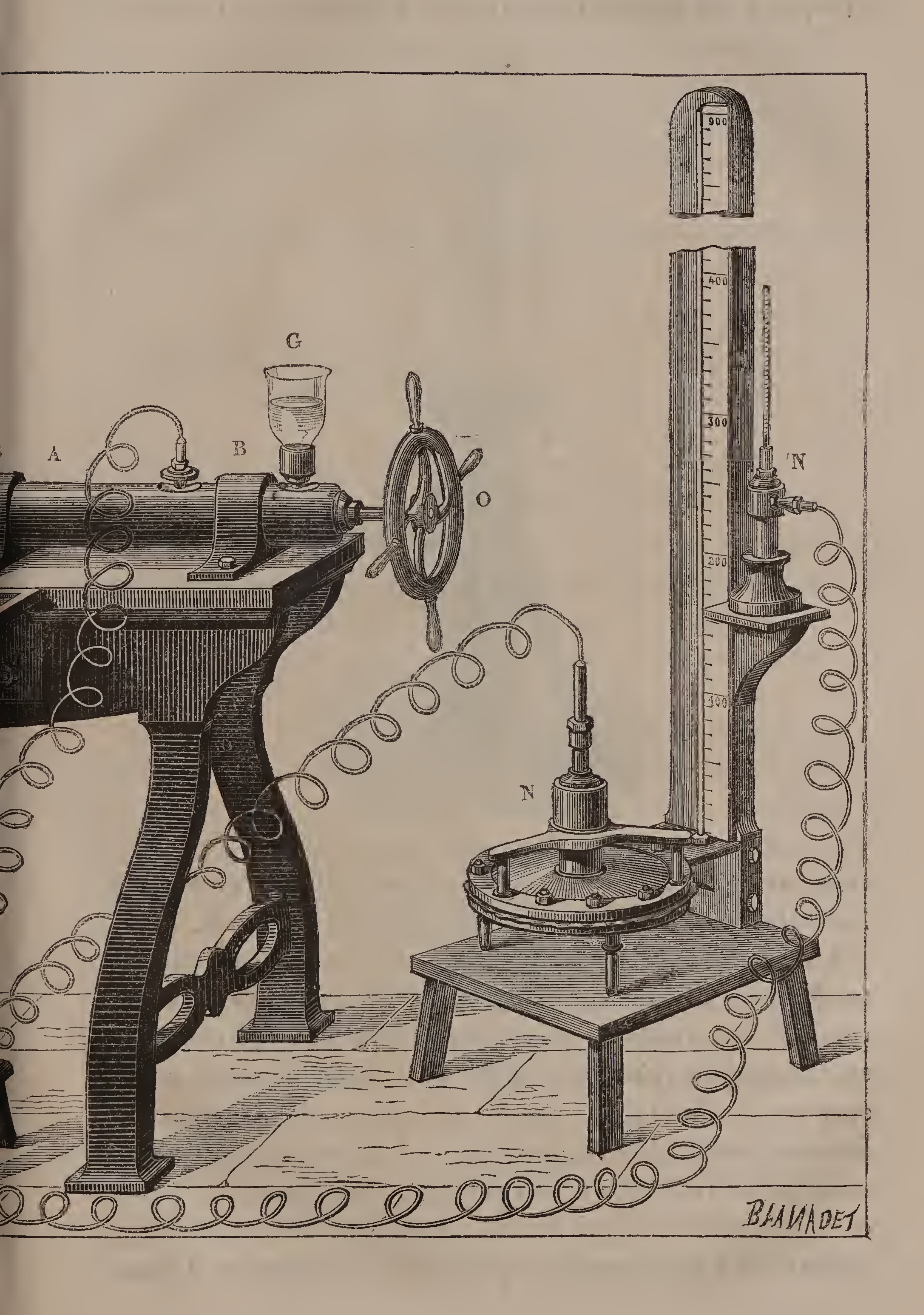
Le récepteur (*fig.* 2) est une sorte d'éprouvette renversée en acier B, dont les parois sont assez épaisses pour

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX.

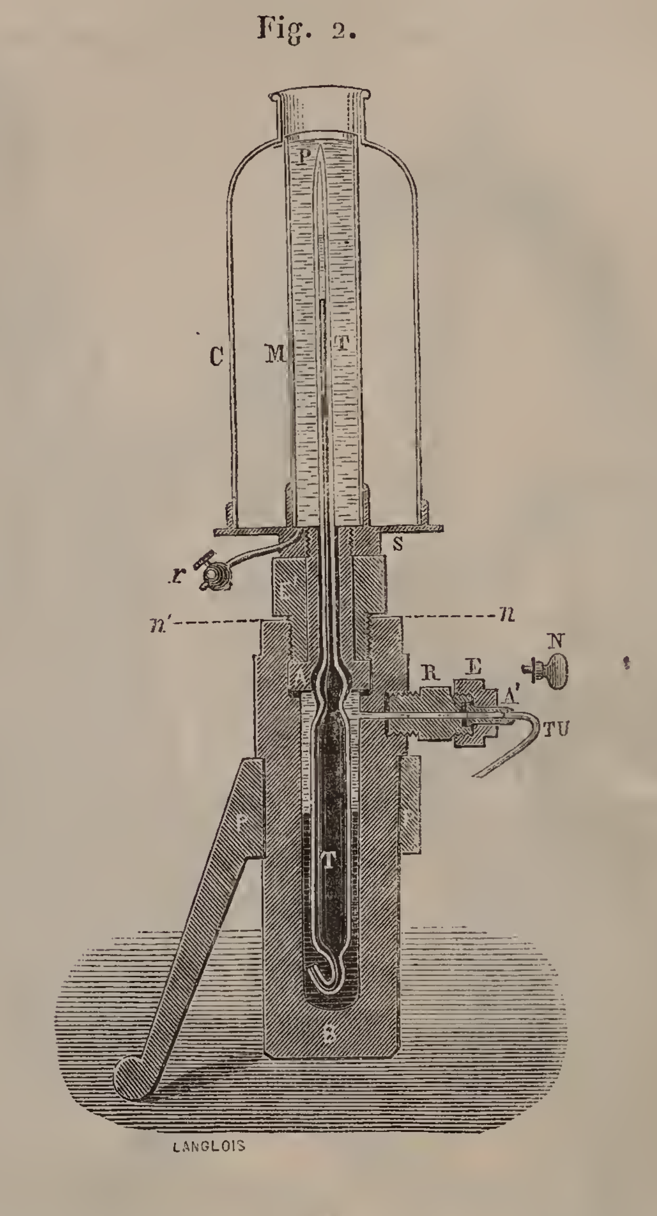
(2) Nous devons à l'obligeance de M. G. Tissandier la communication de cette figure, qu'il a fait dessiner pour le journal *La Nature*.


m
M
F
b
a
p
d
E. CHAUVET


900
400
300
200
100
G
A
B
O
N
N
BLANADET

résister à des pressions supérieures à 1000 atmosphères. Le récepteur est mis en rapport avec l'appareil de compres-

Fig. 2.



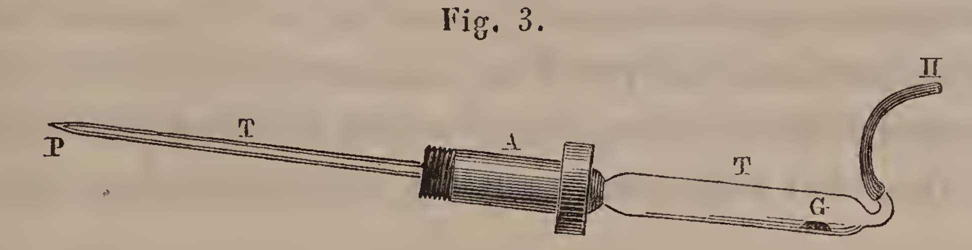
sion par le tube métallique TU de petit diamètre, dont la flexibilité permet le mouvement facile des appareils.

La partie supérieure du récepteur porte un pas de vis sur lequel s'adapte, au moyen de l'écrou E', le réservoir en verre T, qui contient le gaz en expérience. Ce réservoir est formé d'un tube épais et de petit diamètre soudé à une éprouvette plus large (*fig.* 3), qui plonge dans le mercure dont est rempli le cylindre creux. L'éprouvette est donc soumise, à l'intérieur et à l'extérieur, à des pressions égales, ce qui permet de lui donner des proportions notables, malgré les hautes pressions qu'elle devra supporter. Quant

au tube qui la surmonte, il est soumis intérieurement aux pressions qui déterminent la liquéfaction, tandis que ses parois extérieures supportent seules la pression atmosphérique. Un manchon de verre M, reposant sur un support S, enveloppe le tube; il peut contenir soit un mélange réfrigérant, soit un liquide destiné à réchauffer le gaz en expérience.

Pour remplir le réservoir TT (*fig.* 3) du gaz sur lequel on

Fig. 3.



doit opérer, on fait pénétrer à l'intérieur un globule de mercure (G), par la partie recourbée à laquelle on adapte un tube de caoutchouc H, qui amène le gaz pur et sec dans le réservoir tenu horizontalement, la pointe effilée P étant ouverte. Lorsque le gaz a complétement chassé l'air de l'appareil, on arrête l'arrivée du gaz et l'on ferme la pointe du tube en la fondant au chalumeau.

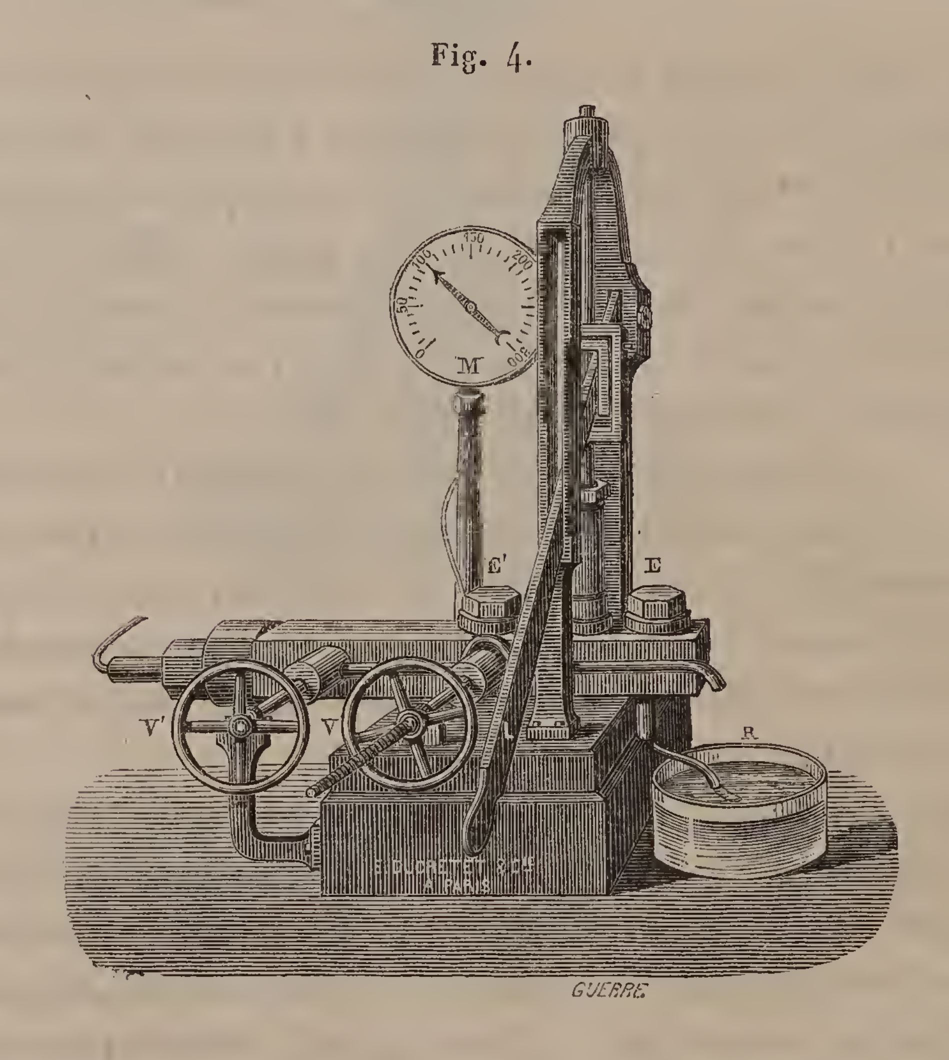
La pièce A est alors fixée sur le réservoir métallique préalablement rempli de mercure bien sec. En faisant agir le compresseur, l'eau refoulée force le mercure à s'élever dans le réservoir de verre et le gaz comprimé se condense dans le tube capillaire, ce qui permet de suivre facilement toutes les phases de l'expérience.

Dans les nombreuses ruptures de tubes que j'ai éprouvées, les débris de verre n'étaient projetés qu'à une faible distance de l'appareil, malgré les pressions très-élevées qui avaient déterminé l'explosion; ce fait s'explique par la petitesse de la masse de gaz, comparée à celle du tube et du mercure. Afin de rendre la sécurité absolue, j'ai adapté à mon appareil une cloche en verre C qui permet de suivre les expériences et qui a encore l'avantage, dans le cas où le cylindre P contient un mélange réfrigérant, d'éviter le

dépôt du givre qui se formerait sur ses parois extérieures, si l'air ambiant n'avait été préalablement desséché au moyen de substances absorbantes introduites dans la cloche. Dans mes premières expériences, les pressions ont été mesurées au moyen de divers manomètres employés dans les arts, et en particulier à l'aide de deux manomètres système Thomasset (N) et de deux manomètres en verre N' accouplés ([1]).

Lorsque les pressions ne dépassaient pas 35 atmosphères, je les mesurais au moyen d'un manomètre à air libre, disposé sur les flancs d'un coteau voisin de mon laboratoire. MM. Ducretet et Cie ont construit sur mes indications un

Fig. 4.



petit appareil de laboratoire représenté (*fig.* 4). Le récepteur n'a pas été modifié. Quant à la presse à vis, elle a

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 411.

été remplacée par une pompe à piston plongeur, mise en mouvement par le levier L. Cet appareil peut donner facilement des pressions de 300 atmosphères; mais, lorsqu'on doit dépasser cette pression, on fait agir le volant V, qui commande une vis à piston plongeur. La compression ainsi développée peut atteindre 500 atmosphères. Le second volant V′ sert à supprimer brusquement la pression.

En étudiant récemment, à l'aide de cet appareil, la compressibilité de l'acétylène, j'ai constaté que le volume de ce gaz diminue plus vite que la loi de Mariotte ne l'indique et je suis parvenu à le transformer en un liquide incolore et très-mobile sous les pressions suivantes :

L'acétylène à + 1°	se liquéfie sous	48	atmosphères
2,5	»	50	»
10	»	63	»
18	»	83	»
25	»	94	»
31	»	103	»

Lorsqu'on supprime brusquement la pression qui s'exerce sur ce liquide éminemment volatil, l'intérieur du tube se remplit d'un brouillard blanc et opaque. En variant les conditions de l'expérience, je constatai bientôt un fait qui me causa une vive surprise : en détendant subitement le gaz comprimé, à une pression inférieure à celle qui détermine sa liquéfaction, le brouillard apparaissait encore avec une grande intensité. Je pensai alors que l'acétylène que je venais d'employer n'était pas pur et contenait sans doute quelque trace d'un carbure d'hydrogène facilement condensable qui, en reprenant subitement l'état gazeux, produisait le brouillard que je venais d'observer. Mes doutes furent bientôt dissipés, grâce à l'obligeance de M. Berthelot qui mit à ma disposition plusieurs flacons d'acétylène préparés dans son laboratoire avec le plus grand soin. Au moyen de la pompe à mercure, je remplis mon appareil

d'acétylène sec, et je pus constater qu'au moment de la détente un épais brouillard remplissait encore le tube que j'avais pris soin de refroidir au-dessous de zéro. Dès lors la cause du phénomène ne me semblait plus douteuse. La brusque détente dans mon expérience fournissait une source de froid assez intense pour liquéfier et peut-être solidifier l'actéylène ; mais ce froid était-il suffisant pour déterminer la formation de brouillard dans les gaz permanents; en un mot ces gaz pouvaient-ils être liquéfiés par cette méthode?

On comprendra avec quel empressement je me hâtai de vérifier ce fait capital.

J'avais un flacon de formène pur préparé par M. Berthelot; ce gaz avait été séché sur de l'acide sulfurique concentré. Je l'introduisis dans mon appareil, et c'est avec une émotion bien vive que je constatai qu'au moment de la détente il se produisait dans le tube un brouillard d'autant plus intense que j'opérais sur un gaz plus comprimé. Mais était-ce là un phénomène propre au gaz des marais, ou plutôt tous les gaz regardés comme permanents présentaient-ils les mêmes effets de condensation?

Je préparai alors du bioxyde d'azote et je constatai que la détente produisait le même brouillard, signe assuré de sa liquéfaction. Ces expériences ont été faites à Châtillon-sur-Seine le 24 novembre 1877.

J'examinai ensuite les autres gaz et, le 2 décembre, mon cher maître M. H. Sainte-Claire Deville déposait entre les mains de M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie une Note dans laquelle je décrivais la condensation de l'oxygène et de l'oxyde de carbone que je venais d'observer. En comprimant en effet ces gaz vers 300 atmosphères après les avoir refroidis à — 29° au moyen de l'acide sulfureux, liquide qu'on évaporait à l'aide d'un courant d'air sec, je constatai que l'état de ces gaz ne semblait pas modifié, mais qu'en supprimant brusquement la pression, ce qui,

d'après la formule de Poisson, doit produire un froid de 200 degrés au-dessous du point de départ, on voyait apparaître un brouillard résultant de la liquéfaction et peut-être même de la solidification de l'oxygène et de l'oxyde de carbone.

Les mêmes phénomènes peuvent aussi être observés à la température ordinaire.

La Note qui contenait les expériences relatives à la liquéfaction de l'oxygène fut présentée à l'Académie le jour même où M. Pictet annonçait qu'il venait de liquéfier l'oxygène « en le comprimant à 300 atmosphères et 140 degrés de froid produits par l'acide sulfureux et carbonique accouplés ». Je suis arrivé le 30 décembre dernier à obtenir la preuve certaine de la liquéfaction des deux gaz non encore liquéfiés : l'azote et l'hydrogène, ainsi que de l'air atmosphérique.

L'azote sur lequel j'ai opéré avait été préparé avec le plus grand soin au laboratoire de l'École Normale, au moyen de la réaction du cuivre et de l'ammoniaque sur l'air atmosphérique. Le gaz lavé avait été séché sur de la potasse fondue et de l'acide sulfurique concentré, puis enfermé dans mon appareil de pression. Comprimé à 200 atmosphères à la température de + 13°, puis subitement détendu, il se condensait de la manière la plus nette en produisant d'abord une masse semblable à un liquide pulvérisé, en gouttelettes d'un volume appréciable, puis le liquide disparaissait peu à peu des parois vers le centre du tube en formant à la fin une sorte de colonne verticale dirigée suivant l'axe du tube lui-même.

Plusieurs expériences tentées sur l'hydrogène m'avaient laissé croire que ce gaz ne pouvait être condensé dans les conditions de mes expériences ; c'est donc avec une extrême défiance des résultats que je l'ai soumis aux mêmes épreuves qui déterminaient la liquéfaction de tous les gaz. En opérant à l'École Normale supérieure, en présence de

MM. Berthelot et Sainte-Claire Deville, qui ont bien voulu me prêter le concours de leur expérience, je constatai que l'hydrogène comprimé vers 300 atmosphères, puis brusquement détendu, donne un brouillard excessivement fin et subtil qui remplit le tube et disparaît subitement. Ces résultats ont été confirmés dans leur entier par les remarquables travaux de M. R. Pictet qui, en opérant sur de grandes masses de matière et par des procédés entièrement différents des miens, est parvenu à obtenir la liquéfaction et même la solidification de l'oxygène et de l'hydrogène.

Enfin la liquéfaction de l'air semblait démontrée par la condensation même de l'oxygène et de l'azote. Cependant il m'a paru intéressant d'en faire l'objet d'une expérience directe qui a réussi.

Ainsi se trouve confirmée l'exactitude des vues émises par Lavoisier sur la possibilité de faire revenir l'air à l'état de *liquidité*, vues rappelées avec tant d'à-propos par l'illustre Secrétaire perpétuel de l'Académie.

SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DU MÉTASTYROLÈNE;

Par M. BERTHELOT.

1. Le styrolène est un carbure d'hydrogène, $C^{16}H^8$, polymère de l'acétylène, et qui peut être obtenu par synthèse directe, soit en condensant l'acétylène par la chaleur, soit en le combinant directement avec la benzine, autre polymère de l'acétylène. Il est également formé par les végétaux. Mais le carbure naturel se distingue, comme il arrive souvent, par l'existence du pouvoir rotatoire. J'ai reconnu, en effet, qu'il dévie à gauche la lumière polarisée ($\alpha_D = -3°,4$) : j'ai prouvé d'ailleurs, par des analyses précises, que la propriété appartient au carbure absolument pur, bouillant à température fixe, exempt de tout produit oxygéné et de toute matière étrangère.

2. L'existence du pouvoir rotatoire dans un composé aussi simple ayant paru offrir de l'intérêt, je crois utile d'en donner de nouvelles preuves, qui se sont présentées à moi en étudiant le métastyrolène.

Le styrolène, en effet, se transforme spontanément, soit à la longue à la température ordinaire, soit rapidement sous l'influence de la chaleur, en un composé polymérique amorphe, observé d'abord par MM. Glenard et Boudault.

Ce polymère se forme peu à peu; les premières portions restent dissoutes dans le styrolène, qu'elles épaississent graduellement. La masse finit par se solidifier, sans cesser d'être amorphe, et par prendre la consistance de la corne. La composition chimique demeure la même, ainsi qu'on l'a vérifié, lorsque le changement s'opère dans des flacons exactement bouchés, ou dans des vases scellés à la lampe. J'ai eu occasion de contrôler bien des fois cette transfor-

mation; mais, en général, le produit solide demeure opaque, ce qui s'oppose à l'étude de ses propriétés optiques. Une seule fois, j'ai observé un métastyrolène solide, qui était demeuré transparent et vitreux, dans un flacon fermé et rempli presque en totalité. C'était, d'ailleurs, l'échantillon même du carbure pur, sur lequel j'avais fait, il y a douze ans, mes premières recherches (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 4e série, t. XII, p. 159; et 5e série, t. IX, p. 53).

3. Ce métastyrolène, de consistance dure et cornée, ne pouvait être fondu sans se détruire, ni coupé en morceaux sans devenir opaque. J'ai dû en faire l'étude optique dans le flacon lui-même, en collant [1] sur les parois opposées du flacon deux lames de verre parallèles, que j'ai fait traverser normalement par un pinceau de lumière polarisée : la direction de ce pinceau était définie à l'aide de deux diaphragmes de papier noir, fixés sur les lames parallèles. L'épaisseur de la couche de carbure solide traversée par la lumière polarisée était égale à 23 millimètres environ; j'ai observé, avec la lumière jaune du sodium, une déviation à gauche très-nette. La valeur numérique obtenue dans deux séries était — 0°,50 et — 0°,35; soit — 0°,42 en moyenne. Pour plus de certitude, et en raison de la difficulté de l'observation, j'ai prié M. Mascart, professeur de Physique au Collége de France, de répéter l'observation; il a obtenu : — 0°,50 et 0°,32; soit — 0°,41 en moyenne. On tire de ces nombres la valeur du pouvoir rotatoire du métastyrolène, soit $a_D = -2°,2$.

4. J'ai encore étudié un autre échantillon dans un état intermédiaire. Il résultait de la transformation d'un styrolène rectifié, il y a deux ans environ, pour des analyses et autres mesures que j'ai publiées à cette époque. Il se

(1) Avec du baume de Canada, dans les premiers essais; avec du métastyrolène visqueux dans les seconds.

trouve aujourd'hui transformé presque entièrement en métastyrolène, maintenu à l'état pâteux par la présence de quelques centièmes de styrolène inaltéré. Son état est tel, qu'il faut une heure environ pour faire écouler 5 grammes de matière à travers l'orifice d'un flacon renversé. J'en ai mesuré le pouvoir rotatoire sous une épaisseur de 42 millimètres, et j'ai observé avec la lumière jaune une déviation de — 1°,03; ce qui donne, pour le pouvoir rotatoire :

$$a_0 = -2°,5;$$

valeur de même signe que la précédente, mais un peu plus forte, comme on devait s'y attendre.

Au surplus, j'indique ces nombres plutôt pour préciser l'existence et le signe du pouvoir rotatoire, que comme des valeurs absolues, fort difficiles à obtenir dans les conditions des mesures.

5. Ainsi le pouvoir rotatoire primitif du styrolène subsiste et conserve son signe dans le carbure polymérisé à la température ordinaire; mais il paraît diminué d'un tiers environ, lorsque la solidification, signe de la transformation, est devenue complète.

En résumé, le métastyrolène, dérivé à froid du styrolène actif, possède le pouvoir rotatoire; au même titre que le métatérébenthène participe du pouvoir rotatoire du térébenthène. La permanence de cette propriété dans le carbure dérivé, obtenu dans des conditions si simples, serait une preuve suffisante de son existence dans le carbure primitif, si celle-ci n'avait pu être constatée d'ailleurs directement. Au contraire, le styrolène inactif, tel qu'il est préparé par voie pyrogénée, engendre un métastyrolène spécial, et qui doit être également inactif.

6. Si j'insiste sur le styrolène doué du pouvoir rotatoire, c'est parce qu'une théorie récemment proposée pour

expliquer le pouvoir rotatoire des composés organiques, celle du *carbone* dit *asymétrique,* regarde comme impossible l'existence de cette propriété dans un carbure aussi simple que le styrolène. Il résulte des faits observés que cette théorie est incompatible avec l'expérience.

Il est facile de grouper *a priori* les atomes de la plupart des composés organiques un peu compliqués, de façon à construire dans l'espace deux édifices symétriques et non superposables, analogues à un corps lévogyre et à son isomère dextrogyre. Cauchy en avait fait la remarque, il y a bien des années. MM. Lebel et Van't Hoff ont inventé des arrangements de cet ordre, avec beaucoup d'ingéniosité, et l'on peut imaginer bien des conceptions figuratives, distinctes des leurs, mais équivalentes : car c'est un problème de Géométrie indéterminé. Mais, chose singulière, c'est l'existence du corps isomère inactif et non dédoublable, c'est-à-dire appartenant au type ordinaire et normal, tel que l'acide malique inactif, qui échappe le plus souvent à ce genre d'imaginations: loin d'être plus facile à construire, ce type serait exceptionnel, attendu qu'il réclame l'existence simultanée d'une symétrie inverse dans le même édifice. On voit par là que la conception du carbone asymétrique n'est pas, à proprement parler, adéquate avec l'observation, laquelle établit, suivant la belle découverte de M. Pasteur, l'existence de quatre types isomères, caractéristiques des composés doués du pouvoir rotatoire (*voir* aussi mes observations au *Bulletin de la Société chimique,* t. XXIII, p. 339, 1875.) Les théories de ce genre sont si vagues et s'appliquent à tant de corps qu'il est difficile de les contrôler par l'expérience, si ce n'est dans les limites et les négations qu'elles imposent : tel est l'intérêt des observations relatives au pouvoir rotatoire du styrolène.

NOUVELLES OBSERVATIONS SUR LE ROLE DE LA PRESSION DANS LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES;

Par M. BERTHELOT.

Qu'il me soit permis d'appeler l'attention sur l'une des circonstances des remarquables expériences de M. Pictet sur la liquéfaction de l'oxygène et de l'hydrogène. Peut-être ne sera-t-il pas sans intérêt d'observer que la décomposition du chlorate de potasse en oxygène et chlorure de potassium, *réaction exothermique et non limitée par son inverse,* n'est pas arrêtée par une pression de 320 atmosphères. En effet, d'après mes mesures, la réaction

$$ClO^6K = KCl + O^6$$

dégagerait, à la température ordinaire, +11,0. Vers 400 degrés, le chlorate étant fondu et le chlorure solide, cette quantité ne saurait qu'être augmentée.

Il en est de même de la décomposition du formiate de potasse par l'hydrate de potasse, l'hydrogène continuant à se dégager, même sous une pression supérieure à 600 atmosphères. C'est encore là une réaction exothermique et non limitée par son inverse; en effet, la transformation du système,

$$C^2HKO^4 + KHO^2 \quad \text{en} \quad C^2O^6K^3 + H^2$$

dégagerait, à la température ordinaire,

$$277,8 - 259,4 = + 18^{Cal},4.$$

Vers 400 à 500 degrés, tous les corps étant supposés fondus, la chaleur dégagée ne doit pas être beaucoup modifiée; car les chaleurs de fusion des sels connus ne surpassent guère + 4 Calories, et le système initial comprend 2 molécules fondues, le système final n'en renfermant qu'une seule.

Ainsi les réactions exothermotiques persistent, quelle

que soit la pression. Cependant il est probable que la vitesse d'une telle réaction est changée, peut-être aussi la température à laquelle elle s'accomplit; mais la réaction elle-même ne cesse pas d'avoir lieu. C'est une nouvelle preuve à l'appui des opinions énoncées par l'auteur de la présente Note sur une question si importante pour la Mécanique chimique, opinions contestées tout d'abord, mais que les observations nouvelles viennent appuyer de plus en plus ([1]).

SUR L'HYDROGÉNATION DE LA BENZINE ET DES COMPOSÉS AROMATIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai fait connaître, il y a dix ans, une méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques. Cette méthode est fondée sur l'emploi de l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée à froid, employé en grand excès, à une température de 275 à 280 degrés, pendant un temps très-considérable.

J'ai montré que cette méthode, appliquée aux composés de la série aromatique comme aux composés de la série grasse, fournit la suite des termes d'une hydrogénation successive, jusqu'à la limite extrême des carbures forméniques ou saturés, plus difficiles cependant à atteindre avec les composés de la série aromatique. C'est ainsi ([2]) que la benzine, pivot fondamental de la série aromatique, a pu être transformée en un carbure saturé, sensiblement unique, volatil à 69 degrés, et dont la composition et les pro-

([1]) Voir *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 349, 1860; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 41 et 59; t. LXVIII, p. 239; et surtout 4e série, t. XVIII, p. 95; 5e série, t. XII, p. 310, etc.

([2]) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 17.

priétés sont les mêmes que celles de l'hydrure d'hexylène retiré des pétroles d'Amérique par MM. Pelouze et Cahours :

$$C^{12}H^6 + 4H^2 = C^{12}H^{14}.$$

2. La formation de l'hydrure d'hexylène au moyen de la benzine est précédée par celle de divers termes intermédiaires, que j'avais signalés brièvement et sans m'y attacher, étant principalement occupé de définir la limite extrême de l'hydrogénation.

Un passage aussi net de la série aromatique à la série grasse a paru difficile à concevoir pour plusieurs chimistes, en raison des idées théoriques qu'ils s'étaient faites sur la constitution exceptionnelle de la benzine et de ses dérivés. Deux théories précises ont même été formulées à cet égard. D'après l'une d'elles, les carbures benzéniques (et leurs dérivés) pourraient seulement fixer une dose d'hydrogène proportionnelle au nombre d'équivalents méthyliques qui sont venus s'ajouter à la benzine. Ainsi :

La benzine .... $C^{14}H^6$ ne pourrait fixer d'hydrogène
La méthylbenzine.. $C^{14}H^8$ en fixerait 2 équivalents : $C^{14}H^8, H^2$
La diméthylbenzine $C^{16}H^{10}$ en fixerait 4 équivalents : $C^{16}H^{13}, 2H^2$
La triméthylbenzine $C^{12}H^{18}$ en fixerait 6 équivalents : $C^{18}H^{12}, 3H^2$

Mais ce dernier terme constituerait une barrière infranchissable, l'hydrogène et le méthyle ayant garni symétriquement les six sommets de l'hexagone conventionnel sur lequel ces théoriciens répartissent les éléments de la benzine.

Une autre théorie, exposée plus récemment, ne reconnaît pas la même gradation ; mais elle prétend également assigner 6 équivalents d'hydrogène comme la limite suprême de l'hydrogénation ; limite que les auteurs de cette théorie ont déclaré n'avoir pas réussi à franchir, en traitant les carbures aromatiques par l'acide iodhydrique.

3. Dans cet état des choses, il m'a paru utile de faire de

nouvelles expériences, afin de préciser davantage les degrés successifs et les conditions exactes de l'hydrogénation des carbures aromatiques. Je me suis attaché à la benzine, noyau fondamental de cette série; c'est, en outre, l'un des corps qui résistent le mieux aux agents réducteurs comme aux agents oxydants. Je décrirai mes expériences avec quelque détail, en raison de l'importance du sujet.

4. J'ai fait disposer un certain nombre de tubes, renfermant chacun 20 centimètres cubes d'acide iodhydrique saturé (densité = 2,05) et $0^{cc},6$ de benzine cristallisable. On a chauffé à 270 degrés pendant vingt heures; les tubes ont été ouverts, le carbure décanté, puis agité à froid avec 3 à 4 volumes d'acide azotique fumant. Cette opération a réduit le produit aux deux tiers environ. On l'a fait digérer à une douce chaleur sur de l'étain, en présence de l'acide chlorhydrique étendu, afin de séparer les dernières traces de nitrobenzine; puis on a rectifié le carbure; on l'a séché avec un fragment de potasse fondue, et distillé une dernière fois.

L'analyse de ce produit a fourni :

C........................	86,5	100,2
H........................	13,7	

Cette composition est intermédiaire entre celle des deux carbures $C^{12}H^{10}$ et $C^{12}H^{12}$:

$C^{12}H^{10}$	C.........	87,8	$C^{12}H^{12}$	C.......	85,7
	H.........	12,2		H......	14,3

5. Le produit a été traité par le brome pendant quelques instants, pour attaquer les carbures les plus altérables; l'excès de brome enlevé par l'acide sulfureux dissous, le carbure séché par la potasse solide, et le produit rectifié avec un thermomètre. Ce produit s'est, en effet, comporté comme un mélange, qui distillait depuis 68°,5 jusqu'à 77 degrés. La portion volatile entre 68°,5 et 72 de-

grés s'élevait à plus de moitié de la masse. Elle a fourni à l'analyse :

C......	85,5	100,3	C.....	85,3	100,1
H......	14,8		H.....	14,8	

Ces nombres sont très-voisins de la composition $C^{12}H^{12}$; mais le carbure qui les fournit est accompagné par un corps moins hydrogéné. En effet, la seconde partie, volatile entre 72 et 77 degrés, et qui s'élevait au quart de la masse, a fourni :

C......................	86,35	99,84
H......................	13,49	

6. J'ai rassemblé la matière qui me restait après ces essais; je l'ai réunie avec le produit d'une nouvelle opération faite avec la benzine et l'acide iodhydrique ; le tout a été distribué dans des tubes avec de l'acide iodhydrique et chauffé une seconde fois vers 280 degrés, pendant un jour. Les produits ainsi obtenus ne cèdent plus rien à l'acide azotique fumant. La rectification les sépare encore en diverses portions, volatiles depuis 68°,5 jusqu'à 75 degrés. La portion qui distille entre 68°,5 et 70 degrés a fourni :

C.....	85,05	100,24	C.....	84,94	99,95
H.....	15,19		H.....	15,01	

Cette composition est intermédiaire entre $C^{12}H^{12}$ et $C^{12}H^{14}$.

$C^{12}H^{12}$..	C.......	85,7	$C^{12}H^{14}$..	C......	83,7
	H......	14,3		H.....	16,3

Le produit résiste à une réaction de courte durée, exercée soit par l'acide azotique fumant, soit par le brome. L'acide sulfurique fumant l'altère lentement, mais très-sensiblement.

7. L'ensemble des carbures obtenus dans l'opération précédente a été réuni et traité une troisième fois par

l'acide iodhydrique, à 280 degrés, pendant vingt-quatre heures. Le carbure obtenu passait entièrement entre 68°,5 et 70 degrés. Son analyse a donné :

C.....	84,32	100,02	C.....	84,21	99,90
H.....	15,70		H.....	15,69	

Cette composition est trop voisine de celle de l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$, et trop éloignée de celle du carbure $C^{12}H^{12}$, pour laisser place à un doute ; quoique le carbure obtenu renferme encore une petite quantité d'un corps moins hydrogéné (¹).

8. La réduction de la benzine donne donc réellement naissance au carbure saturé $C^{12}H^{14}$. Mais cette réduction s'opère en passant par les termes intermédiaires, tels que $C^{12}H^{8}$; $C^{12}H^{10}$; $C^{12}H^{12}$; termes qui répondent aux divers chlorures de benzine et de toluène signalés par les auteurs. J'ai moi-même réussi à fixer 2 équivalents d'hydrogène sur la benzine, au moyen de l'effluve électrique, le carbure résultant se transformant à mesure en polymères (²). Ces carbures et leurs homologues (³) se retrouveront probablement dans les huiles de schistes et de pétrole. Leurs points d'ébullition sont intermédiaires entre celui de la benzine, 80 degrés, et celui de l'hydrure d'hexylène, 69 degrés. Ces divers carbures sont d'autant plus stables qu'ils renferment une dose d'hydrogène plus considérable. Les carbures non saturés qui dérivent de la benzine se distinguent même des carbures isomères, acétyléniques $C^{2n}H^{2n-2}$, et éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$, par une résistance bien plus grande à l'action du brome, aussi bien qu'à l'action des acides azotique et sulfurique fumants. J'avais signalé de tels caractères (⁴)

(¹) Peut-être y a-t-il là quelque limite d'équilibre entre l'hydrogène dégagé de l'acide iodhydrique et l'hydrogène fixé sur le carbure.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. X, p. 66.

(³) Quelques-uns de ces derniers, tels que $C^{14}H^{10}$, ont été signalés par M. Baeyer.

(⁴) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 19.

pour l'hydrure de terpilène, $C^{20}H^{20}$, dérivé de la série camphénique, dès mes premières publications. M. Landolph, dans ses essais sur l'essence d'anis et sur les carbures $C^{2n}H^{2n-2}$ qui en dérivent, et M. Wreden, dans ses recherches sur les carbures $C^{2n}H^{2n}$, dérivés de l'acide camphorique et de la naphtaline, ont fait des observations analogues.

9. Si la formation de ces hydrures de benzine successifs, de plus en plus stables, de plus en plus voisins des carbures complétement saturés, semble difficile à concilier avec la formule hexagonale de la benzine, elle s'explique, au contraire, aisément par la *Théorie des saturations relatives* ([1]), théorie qui rend compte, de la façon la plus précise, des limites de saturation propres à la benzine, au styrolène, à la naphtaline, et aux autres carbures pyrogénés. Elle consiste à envisager, dans un carbure complexe, le carbure fondamental qui tend à être saturé, soit par l'hydrogène, soit par des carbures subordonnés.

Prenons comme point de départ de nos raisonnements l'expérience qui consiste à faire la synthèse de la benzine par la condensation directe de 3 molécules d'acétylène,

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6,$$

et envisageons la benzine comme dérivée d'une molécule fondamentale d'acétylène, carbure incomplet du second ordre, qui se trouve saturé par deux autres molécules d'acétylène ; celles-ci étant subordonnées à la première, au même titre que l'hydrogène dans le tétrahydrure d'acétylène (autrement dit hydrure d'éthylène) :

Acétylène : C^4H^2 (—) [—].
Tétrahydrure d'acétylène : C^4H^2 (H^2) [H^2].
Benzine : C^4H^2 (C^4H^2 [C^4H^2].

La molécule fondamentale étant ainsi saturée dans la

([1]) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 315.

benzine [1], on s'explique pourquoi ce corps se comporte à la façon du formène dans la plupart des réactions.

Je dis *dans la plupart,* et non *dans toutes*. En effet, les 2 molécules d'acétylène subordonnées peuvent, à leur tour et séparément, fixer soit de l'hydrogène, soit du chlore, en engendrant les quatre carbures suivants et leurs dérivés :

$$C^4H^2(C^4H^2)[C^4H^4] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^8,$$
$$C^4H^2(C^4H^2)[C^4H^6] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{10},$$
$$C^4H^2(C^4H^4)[C^4H^6] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{12},$$
$$C^4H^2(C^4H^6)[C^4H^6] \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{14}.$$

Tous ces carbures doivent offrir les mêmes caractères de stabilité et de saturation relatives que la benzine, la molécule fondamentale d'acétylène s'y trouvant pareillement complétée par deux carbures complémentaires Mais le corps inscrit sur la dernière ligne est le seul dans lequel les 2 molécules subordonnées se trouvent aussi complétées par de l'hydrogène ; c'est donc le seul qui puisse jouer le rôle de carbure absolument saturé.

10. Quoi qu'il en soit, les expériences que je viens de décrire prouvent que l'action suffisamment intense et prolongée [1] de l'acide iodhydrique ramène tous ces carbures à la composition des carbures absolument saturés, tels que

---

[1] Observons ici que l'on a supposé 1 molécule d'acétylène fondamentale et 2 molécules subordonnées, pour la commodité du raisonnement. Mais il est facile de concevoir aussi que les 3 molécules d'acétylène puissent jouer un rôle symétrique, chacune d'elles étant envisagée comme saturée par les deux autres. Cette conception semble même mieux en harmonie avec les isoméries des dérivés de la benzine : elle ne changerait rien au fond aux déductions développées dans le texte sur la possibilité de compléter séparément les 3 molécules d'acétylène réunies dans la benzine en les combinant avec H^1, $2H^2$, $3H^2$ et H^2.

[2] Les durées de réaction observées dans ces nouveaux essais sont sensiblement plus longues que dans mes premières expériences; soit que le temps n'ait pas été noté avec une exactitude suffisante dans celles-ci, soit que les dispositions spéciales des bains d'huile aient maintenu les tubes à une température un peu moins élevée dans les derniers essais.

l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$, volatil vers 69 degrés : composé que j'avais signalé dès mes premiers travaux comme le terme ultime de l'hydrogénation de la benzine ; ce terme de saturation est identique, d'ailleurs, pour la série grasse et pour la série aromatique.

NOTE SUR L'ÉTAT PHYSIQUE DE L'EUROPE CENTRALE A L'ÉPOQUE TERTIAIRE,

D'APRÈS LES TRAVAUX DE M. OSWALD HEER, PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE ZURICH,

PAR M. VAN TIEGHEM.

En publiant, en 1828, son *Histoire des végétaux fossiles*, M. Ad. Brongniart avait fondé la Paléontologie végétale. Entré, peu d'années après, vers 1835, dans la voie nouvelle, M. Oswald Heer n'a pas tardé à y conquérir l'un des premiers rangs, qu'il a su conserver.

L'étude des plantes et aussi des insectes fossiles des terrains tertiaires avait été bien négligée jusqu'alors. C'est à elle que M. Heer a presque exclusivement consacré la belle série de travaux qu'il poursuit infatigablement depuis plus de quarante années.

Par un grand nombre de Mémoires spéciaux, publiés successivement de 1836 à 1858, il s'est appliqué d'abord à faire connaître les plantes et les insectes observés dans les trois étages miocènes, en différents lieux de la Suisse. Parmi les flores et faunes locales ainsi établies, la plus riche, sans contredit, et aussi la plus instructive, est celle des lignites d'OEningen, appartenant au miocène supérieur, et qui comprend 475 espèces de plantes. Cela fait, il a comparé et coordonné les riches matériaux ainsi acquis à la Science dans deux grands ouvrages d'ensemble : la *Faune*

des insectes tertiaires, dont je n'ai pas à parler ici, et la *Flore tertiaire de la Suisse,* où se trouvent décrites, figurées et classées, 920 espèces de plantes fossiles, dont 700 nouvelles.

Un peu plus tard, complétant son étude des plantes miocènes de la Suisse, étendant ses recherches aux végétaux de tous les étages tertiaires de l'Europe, y joignant enfin les résultats obtenus sur les plantes du même âge trouvées dans les autres régions du globe, M. Heer a cherché à reconstituer le monde dont ces êtres faisaient partie, et il nous a donné son grand ouvrage intitulé : *Recherches sur le climat et la végétation du pays tertiaire,* dont une édition française a été publiée en 1861. Depuis cette époque, poursuivant sans relâche l'étude des plantes tertiaires découvertes dans diverses contrées jusque-là inexplorées, l'île de Wight, par exemple, le Groënland, etc., il n'a cessé de travailler et d'ajouter à l'œuvre grandiose dont on doit se borner ici à esquisser quelques traits généraux.

Plaçons-nous d'abord en Suisse, où, comme on sait, les diverses formations d'eau douce appartiennent aux trois étages du miocène. La flore tertiaire de la Suisse comprenait au moins 3000 espèces de plantes. Elle était beaucoup plus riche, par conséquent, et plus variée que la flore actuelle de ce pays, plus riche et plus variée même que celle des contrées les plus favorisées du midi de l'Europe, et il faut aller dans les régions tropicales, à la Jamaïque, par exemple, et à Bahia, pour observer aujourd'hui une pareille abondance de formes et une pareille diversité. Réunies alors dans le petit territoire de la Suisse, toutes ces plantes sont actuellement disséminées dans toutes les parties du monde, mais c'est en Amérique, et surtout dans les États-Unis du Sud, que le plus grand nombre se retrouvent aujourd'hui. Au lieu du nombre des espèces, si l'on considère la masse de la végétation, la Suisse miocène ressemble moins encore à l'Europe actuelle, et c'est aussi de l'Amé-

rique, par son abondance de Chênes toujours verts, d'Érables et de Peupliers, par ses Platanes, ses Liquidambar, ses Robinia, ses Sequoia, ses Taxodium et ses Pins à feuilles ternées, c'est du Japon par ses Camphriers et ses Glyptostrobus, c'est des îles Atlantiques enfin, par ses Lauriers, qu'elle se rapproche le plus. Elle a bien cependant son caractère propre, qu'on ne retrouve nulle part aujourd'hui à la surface du globe, caractère exprimé à la fois par cette singulière réunion de types spécifiques que de grandes distances séparent maintenant, et par l'existence de certaines espèces très-particulières actuellement disparues.

De la Suisse passons à l'Europe, afin de comparer les caractères de la flore dans la succession des divers terrains tertiaires. Nous y verrons des différences saillantes, qui imprimaient à la végétation de chaque époque une physionomie particulière. Ainsi, dans la flore éocène, les types indo-australiens dominent; les espèces américaines ne sont que très-faiblement représentées; les plantes caractéristiques de la zone tempérée manquent totalement. La flore éocène est donc essentiellement tropicale.

Celle du miocène inférieur a un caractère sous-tropical. Les formes des tropiques y sont encore nombreuses cependant, et les types indo-australiens y jouent encore un rôle important. Mais la plupart des espèces appartiennent aujourd'hui à la zone sous-tropicale et à la zone chaude du globe, et surtout on y voit apparaître les formes des climats tempérés; les unes et les autres correspondent d'ailleurs à des types d'Amérique et donnent à l'ensemble de la flore une teinte américaine.

A l'époque du miocène supérieur, les types tropicaux n'ont pas encore disparu, mais ils se réduisent à 7 pour 100 environ de la végétation totale, tandis que ceux de la zone tempérée s'élèvent à 18 pour 100. Les formes des régions sous-tropicale et chaude prédominent toujours. Le carac-

tère américain de la végétation est exprimé d'une façon encore plus nette et plus évidente.

Dans la flore pliocène, les types tropicaux disparaissent totalement; mais on trouve encore quelques espèces sous-tropicales. Les plantes de la région chaude dominent; celles de la zone tempérée continuent d'augmenter. Le caractère américain est toujours très-marqué.

Dans la flore quaternaire enfin, les espèces sous-tropicales et celles de la région chaude ont entièrement disparu, même en Italie. La plupart des plantes sont identiques à celles qui vivent aujourd'hui dans les mêmes contrées. Cependant on y trouve encore quelques types exotiques et éteints, et comme un écho d'Amérique.

On voit donc, en somme, de quelle manière la flore actuelle est sortie peu à peu de la flore tropicale éocène, comment, petit à petit, les formes des climats chauds, puis celles des climats tempérés sont venues s'ajouter aux formes tropicales qui se retiraient devant elles dans la même proportion et finalement disparaissaient, laissant leurs rivales former seules la végétation moderne. On voit aussi que, dans le principe, ce sont les types indo-australiens qui composent la flore; mais, comme l'élément qui s'y ajoute peu à peu a une couleur américaine très-prononcée, la végétation prend, à mesure qu'il augmente, un caractère de plus en plus américain, qui s'efface plus tard et disparaît de nouveau en grande partie à l'époque du diluvium.

Toutes ces recherches, tant sur les plantes que sur les animaux fossiles, s'accordent donc à faire considérer, d'une façon générale, le climat de l'Europe pendant la période tertiaire comme plus chaud qu'aujourd'hui, comme sous-tropical, analogue à celui des États-Unis du Sud et notamment de la Louisiane. Mais, en un lieu donné, il y a eu des différences suivant les époques, et, à une époque donnée, des différences suivant les lieux. Ainsi, en un lieu quelconque de l'Europe, à l'époque de l'éocène supérieur, la

température moyenne était probablement de 13 à 14 degrés supérieure à ce qu'elle est aujourd'hui dans ce même lieu; au temps du miocène inférieur, la différence était de 9 degrés seulement; pendant le miocène supérieur, de 7 degrés; au pliocène enfin, elle se réduisait à 3 degrés. Ainsi encore, à une époque quelconque, le climat était loin d'être le même aux divers lieux de l'Europe; il y avait une certaine répartition de la chaleur suivant de certaines zones, et toutes les recherches, notamment l'étude des plantes fossiles de l'Islande, qui est particulièrement instructive sous ce rapport, s'accordent à démontrer que cette répartition avait lieu alors précisément de la même manière qu'aujourd'hui.

MÉMOIRE SUR LES COURBES DE SOLUBILITÉ DES ACIDES SALICYLIQUE ET BENZOIQUE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

I. — *Acide salicylique.*

L'acide salicylique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, surtout à froid. Cependant la plupart des auteurs indiquent une solubilité trop faible, ce qui tient sans doute à ce que l'acide salicylique se laisse assez difficilement mouiller par l'eau, de telle sorte que, pour obtenir des solutions saturées, il faut maintenir pendant longtemps l'eau et l'acide en excès à une température constante.

D'après Léger et Debœuf par exemple, il se dissout dans 1000 parties d'eau froide et dans 130 parties d'eau bouillante. Ces chiffres sont beaucoup trop faibles : 1000 parties d'eau en dissolvent 2,25 à 15 degrés et 79,25 à la température de 100 degrés.

J'ai fait un très-grand nombre de déterminations entre zéro et 75 degrés, afin d'établir la courbe de solubilité entre ces limites de température. Au-dessus de 75 degrés, la question ne présente plus d'intérêt, du moins au point de vue pratique, car la solution se prend en masse par le refroidissement. Néanmoins les formules que je vais établir dans ce Mémoire permettent de calculer les solubilités jusqu'à 100 degrés.

J'ai pris les précautions les plus minutieuses pour me mettre à l'abri des causes d'erreur. Les dissolutions saturées ont été filtrées sur du papier dit *rapide,* et reçues dans un flacon exactement taré, bouché à l'émeri, de manière à éviter toute évaporation.

La quantité d'acide dissoute a été déterminée à l'aide d'une dissolution étendue de baryte. Enfin je me suis servi d'un acide synthèse très-pur, comme l'indique le dosage suivant :

	Baryte.
0,51882 ($S^2H^2O^8$) ayant pris pour la saturation..	301^{div}
0,5275 d'acide salicylique ont pris............	108,5

D'où l'on déduit, pour le poids moléculaire,

$$\frac{301 \times 49 \times 0{,}5275}{0{,}51882 \times 108{,}5} = 138{,}2.$$

La théorie exige 138.

Je vais maintenant rapporter quelques-uns de mes dosages entre zéro et 75 degrés.

I. Solution saturée à 4°....................	35,469
Divisions d'eau de baryte.............	20,5 (1)

(1) 0,51882 (SO^3HO) exigeant 795 divisions d'eau de baryte, 1 molécule d'acide salicylique exigera

$$\frac{795 \times 49}{0{,}51882} = 75083{,}4.$$

On a donc :

1° Pour la quantité d'acide dissoute

$$\frac{138 \times 20,5}{75083,5} = 0,037678 ;$$

2° Pour la quantité d'eau,

$$23,469 - 0,037678 = 23,43322 ;$$

1000 parties d'eau, à la température de 4 degrés, dissolvent par conséquent 1,608 d'acide salicylique.

II. Solution saturée à 10°	35,043
Divisions d'eau de baryte	36,5
Acide dissous	0,06707
1000 parties d'eau à 10° dissolvent	1,929
III. Solution saturée à 15°	31,054
Divisions d'eau de baryte	38
Acide dissous	0,06984
1000 parties d'eau à 15° dissolvent	2,242
IV. Solution saturée à 26°	26,043
Divisions d'eau de baryte	47,4
Acide dissous	0,0871
1000 parties d'eau à 26° dissolvent	3,355
V. Solution saturée à 37°	36,620
Divisions d'eau de baryte	95
Acide dissous	0,1902
1000 parties d'eau à 37° dissolvent	5,221
VI. Solution saturée à 40°	15,080
Divisions d'eau de baryte	43,3
Acide dissous	0,08326
1000 parties d'eau à 40° dissolvent	5,552
VII. Solution saturée à 47°	34,968
Divisions d'eau de baryte	135,5
Acide dissous	0,249
1000 parties d'eau à 47° dissolvent	7,172

VIII.	Solution saturée à 50°	11,323
	Divisions d'eau de baryte	49
	Acide dissous	0,09
	1000 parties d'eau à 50° dissolvent	8,012
IX.	Solution saturée à 58°,5	17,275
	Divisions d'eau de baryte	107
	Acide dissous	0,19666
	1000 parties d'eau à 58°,5 dissolvent	11,384
X.	Solution saturée à 64°	9,509
	Divisions d'eau de baryte	74,5
	Acide dissous	0,13695
	1000 parties d'eau à 64° dissolvent	14,610
XI.	Solution saturée à 68°	16,493
	Divisions d'eau de baryte	162
	Acide dissous	0,2996
	1000 parties d'eau à 68° dissolvent	18,165
XII.	Solution saturée à 75°	7,875
	Divisions d'eau de baryte	167,5
	Acide dissous	0,1975
	1000 parties d'eau à 75° dissolvent	25,72

En inscrivant sur la ligne des abscisses les températures précédentes et en prenant pour ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux quantités dissoutes, on constate que la solubilité de l'acide salicylique dans l'eau est représentée par une courbe ascendante dont la convexité est dirigée vers l'axe des températures. Cette courbe permet de déduire la valeur des solubilités dans un litre d'eau, de 5 en 5 degrés, depuis zéro jusqu'à 75 degrés. On obtient alors le tableau suivant, dans lequel ont été notées les différences Δ_1, Δ_2 et Δ_3 :

°		Δ_1	Δ_2	Δ_3
0..........	1,50			
5..........	1,65	0,15		
10..........	1,90	0,25	0,10	
15..........	2,25	0,35	0,10	0
20..........	2,70	0,45	0,10	0
25..........	3,25	0,55	0,10	0
30..........	3,90	0,65	0,10	0
35..........	4,65	0,75	0,10	0
40..........	5,55	0,90	0,15	0,05
45..........	6,65	1,10	0,20	0,05
50..........	8	1,35	0,25	0,05
55..........	9,80	1,80	0,45	0,20
60..........	12,25	2,45	0,65	0,20
65..........	15,55	3,30	0,85	0,20
70..........	19,90	4,35	1,05	0,20
75..........	25,50	5,60	1,25	0,20

Jusque vers 35 degrés, les résultats expérimentaux sont compris dans la formule

$$x = 0,002(y^2 + 10y + 750) \quad [1]$$

ou encore, pour la commodité des vérifications, les températures ayant été prises de 5 en 5 degrés,

$$x = 0,05\left[\left(\frac{y}{5} + 1\right)^2 + 29\right].$$

Cette première partie de la courbe est donc une parabole.

En portant l'origine des axes au point où les coordonnées sont

$$y = -5 \quad \text{et} \quad x = 1,45,$$

l'équation devient

$$y^2 = 500x,$$

parabole rapportée à son axe et à la tangente au sommet.

A la température de 18 degrés, par exemple, cette for-

---

[1] x, poids dissous en grammes; y, température en degrés C.

mule donne pour la solubilité de l'acide salicylique la valeur suivante :

$$x = (18 \times 18 + 180 + 750)\,0{,}002 = 2{,}508.$$

Voici maintenant le chiffre fourni par l'expérience :

Solution saturée à 18°	31,359
Exige pour la saturation	42,8 div. de baryte;
Acide dissous	0,07866
1000 d'eau à 18° dissolvent donc	2,51 d'ac. salicylique.

La courbe change de nature au-dessus de 35 degrés, de telle sorte que la solubilité augmente dans une plus forte proportion que ne l'indique la formule précédente : elle répond alors à une courbe parabolique ayant pour expression

$$6x = 4y^3 + 15y^2 + 143y + 798,$$

dans laquelle x représente les poids dissous multipliés par 20, et y les températures diminuées de 45 degrés et divisées par 5 :

$$x = 20^{\mathrm{p}}; \quad y = \frac{t^\circ - 45}{5}.$$

A 45 degrés, la formule se simplifie et l'on a

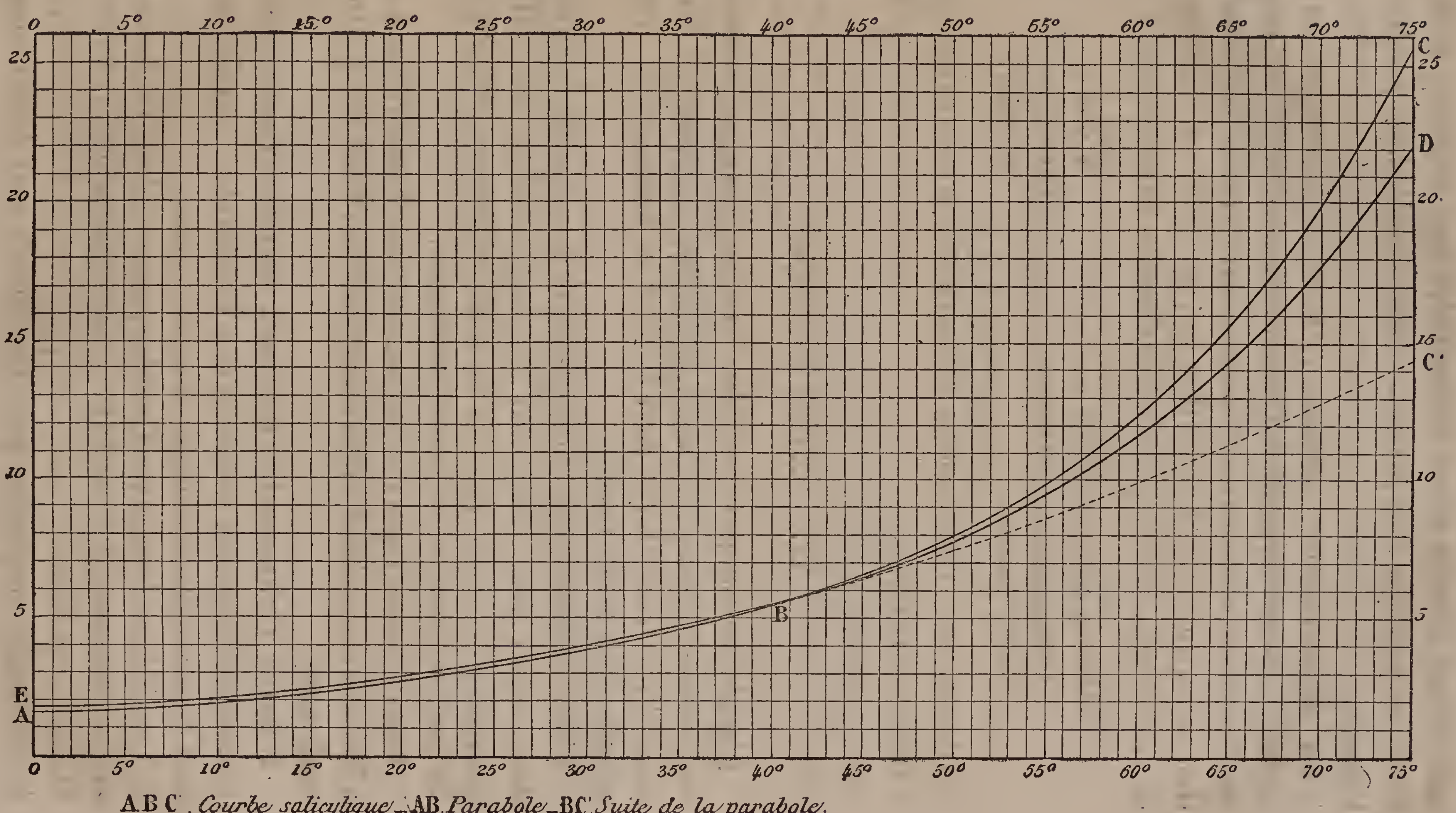
$$x \frac{798}{6 \times 20} = 6{,}65.$$

En calculant d'après cette équation du troisième degré la solubilité entre 75 et 100 degrés, on obtient les valeurs suivantes :

A 80°	32,55
85	41,25
90	51,80
95	64,40
100	79,25

Ainsi, à la température de 100 degrés, 1 partie d'acide

COURBES DE SOLUBILITÉ DES ACIDES SALICYLIQUE ET BENZOIQUE



ABC', *Courbe salicylique*. AB, *Parabole*. BC', *Suite de la parabole.*

EBD, *Courbe de solubilité de l'acide Benzoique.*

salicylique n'exige pour se dissoudre que 12,618 parties d'eau, et non pas 130 parties, comme on l'admet généralement.

La détermination suivante, faite à la température de 83°,5, pour laquelle la formule donne 38,45, indique que la courbe n'éprouve plus sans doute aucune perturbation jusqu'au point d'ébullition qui est situé au voisinage de 100 degrés, comme je m'en suis assuré par expérience :

Solution saturée à 83°,5...........	8,023
Divisions d'eau de baryte........	161
Acide dissous..................	0,2959

D'après cela, 1000 parties d'eau à 83°,5 dissolvent 38,29 d'acide salicylique.

II. — *Acide benzoïque.*

L'acide benzoïque ne diffère que par deux équivalents d'oxygène et moins de l'acide salicylique ; comme ce dernier, il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide.

Chose remarquable, non-seulement les solubilités de ces deux acides dans l'eau sont très-rapprochées, mais elles peuvent s'exprimer par des formules analogues, bien que les deux courbes se croisent à 40 degrés.

Dœrfurt admet que l'acide benzoïque se dissout dans 400 à 500 fois son poids d'eau froide ; Buchloz, dans 200 parties seulement.

D'après Lichtenstein, Dœrfurt, Bouillon-Lagrange et Buchloz, il exige 24 parties d'eau bouillante, quantité qui doit être réduite de moitié, d'après Lecanu.

Les chiffres donnés par Buchloz pour la solubilité à froid, et par Lecanu, à l'ébullition, sont généralement admis. Ils sont cependant erronés, ce qui n'a rien d'étonnant, car les méthodes employées pour les obtenir sont défectueuses

et ne méritent aucune confiance. En réalité, l'acide benzoïque, pour se dissoudre, exige 408 parties d'eau à 15 degrés et 17 parties seulement à la température de 100 degrés.

Je me suis servi dans mes expériences d'un acide obtenu par sublimation, puis cristallisé de nouveau dans l'eau. Il était parfaitement pur, comme le prouve le dosage suivant :

Matière ($C^{14}H^6O^4$)...........	0,518
Exigé pour la saturation......	328^{div} baryte (¹).

D'où l'on déduit, pour le poids moléculaire,

$$\frac{0,518 \times 56194,8}{238} = 122,3.$$

La théorie exige 122.

Voici maintenant les dosages qui m'ont permis de construire la courbe de solubilité de l'acide benzoïque entre zéro et 75 degrés.

I. Solution saturée à 4°,5...............	31^{gr},669
Divisions d'eau de baryte...........	26,5
Acide dissous.........................	0,05765

1000 parties d'eau à la température de 4°,5 dissolvent par conséquent 1,823 d'acide benzoïque.

II. Solution saturée à 10°.................	29,387
Divisions d'eau de baryte............	28
Acide dissous........................	0,06079
1000 parties d'eau à 10° dissolvent.....	2,068

III. Solutions saturées à 17°,5............	38,797 41,512 83,954

(¹) 0,51882 (S'HO⁴) étant saturés par 595 divisions d'eau de baryte, un équivalent d'acide sulfurique et, par suite, d'acide benzoïque exigera pour la saturation

$$\frac{595 \times 49}{0,51882} = 56194,8.$$

Divisions d'eau de baryte	48 51 103,5
Acide dissous	0,1042 0,11072 0,2247
1000 parties d'eau à 17°,5 dissolvent	2,693 2,674 2,684
IV. Solution saturée à 31°	31,432
Divisions d'eau de baryte	61,5
Acide dissous	0,1335
1000 parties d'eau à 31° dissolvent	4,247
V. Solution saturée à 37°	35,004
Divisions d'eau de baryte	84
Acide dissous	0,182164
1000 parties d'eau à 37° dissolvent	5,237
VI. Solution saturée à 40°	33,455
Divisions d'eau de baryte	85
Acide dissous	0,1847
1000 parties d'eau à 40° dissolvent	5,551
VII. Solution saturée à 49°,5	38,970
Divisions d'eau de baryte	137,5
Acide dissous	0,2985
1000 parties d'eau à 49°,5 dissolvent	7,719
VIII. Solution saturée à 60°,5	16,027
Divisions d'eau de baryte	88,5
Acide dissous	0,1921
1000 parties d'eau à 60°,5 dissolvent	12,132
IX. Solution saturée à 70°	11,541
Divisions d'eau de baryte	93
Acide dissous	0,202
1000 parties d'eau à 70° dissolvent	17,81
X. Solution saturée à 75°	15,781
Divisions d'eau de baryte	156
Acide dissous	0,33867
100 parties d'eau à 75° dissolvent	21,931

En construisant, avec ces données, sur un grand papier quadrillé, la courbe de solubilité de l'acide benzoïque, on trouve qu'elle est représentée par une ligne dont la convexité est dirigée vers l'axe des températures, et l'on en déduit de 5 en 5 degrés les valeurs suivantes :

Solubilité dans 1 litre d'eau.

°		Δ_1	Δ_2
0	1,70	0,15	
5	1,85	0,25	0,10
10	2,10	0,35	0,10
15	2,45	0,45	0,10
20	2,90	0,55	0,10
25	3,45	0,65	0,10
30	4,10	0,70	0,05
35	4,80	0,75	0,05
40	5,55	0,95	0,20
45	6,50	1,25	0,30
50	7,75	1,65	0,40
55	9,40	2,15	0,50
60	11,55	2,75	0,60
65	14,30	3,45	0,70
70	17,75	4,25	0,80
75	22		

Ainsi, jusqu'au voisinage de 30 degrés, la courbe est très-régulière; elle est représentée par une parabole ayant pour expression

$$x = (y^2 + 10y + 850)\,0{,}002.$$

A la température de 16°,5, par exemple, cette formule donne pour la solubilité la valeur suivante :

$$x = (16^2 + 165 + 850)\,0{,}002 = 2{,}5745.$$

Voici maintenant le chiffre expérimental :

Solution saturée à 16°,5	41,379
Exigé pour la saturation (eau de baryte)	49^{div}
Acide dissous	0,1063
1000 parties d'eau à 16°,5 dissolvent	2,575

Au-dessus de 35 degrés, la solubilité croît plus rapidement que ne l'indique la formule précédente : la courbe redevient très-régulière, et elle s'exprime alors au moyen de l'équation suivante :

$$6x = \frac{y^3}{10} - 1,8y^2 + 14,6y + 19,5,$$

équation dans laquelle y représente les températures en prenant pour unité 5 degrés et qui peut être mise sous la forme suivante :

$$7500x = t^3 - 90t^2 + 3650t - 24375.$$

En calculant, d'après cette équation du troisième degré, la solubilité de 5 en 5 degrés jusqu'à 100 degrés, on obtient les valeurs ci-contre :

A 80°	27,15
85	33,30
90	40,75
95	49
100	58,75

Les déterminations suivantes démontrent en effet que la courbe n'éprouve plus aucune perturbation et que la formule s'applique jusqu'au point d'ébullition de la solution saturée, point situé au voisinage de 100 degrés :

Solution saturée à 83°	9,625	à 88°	16,144
Exigé pour la saturation	131	»	271
Acide dissous	0,2844	»	0,5883
1000 p. d'eau dissolvent à 83°	30,448	à 88°	37,819
Théorie	30,713	»	37,512

En résumé, la courbe de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau est analogue à celle de l'acide salicylique : jusque vers 35 degrés, les deux courbes sont représentées par des paraboles très-voisines, et, à partir de cette température, par suite sans doute de quelque modification physique survenue dans la molécule sous l'influence du calorique, elles

changent de nature en se modifiant simultanément de la même manière. Chose curieuse, l'acide benzoïque, qui était d'abord un peu plus soluble que l'acide salicylique, devient à son tour moins soluble, de telle sorte que les deux courbes s'entre-croisent à 40 degrés. En d'autres termes, à la température de 40 degrés, les solubilités des deux acides sont exactement les mêmes.

D'autres corps présenteront sans doute des particularités semblables dans leurs solubilités et, si ces dernières peuvent être également exprimées par des équations, il est permis d'espérer que l'on pourra formuler un jour quelques lois générales touchant la solubilité des composés organiques. Il y a là un sujet de recherches qui mérite de fixer l'attention des physiciens et des chimistes.

SUR LE DOSAGE DE QUANTITÉS TRÈS-PETITES DE SOUDE DANS L'AZOTATE DE POTASSE;

PAR M. FRANCIS CASTAN.

Dans la purification de l'azotate de potasse par cristallisation, l'azotate de soude est, de toutes les impuretés, celle qu'il est le plus difficile d'éliminer complétement. Il n'est pas rare, en effet, d'obtenir un salpêtre dans lequel les sulfates et les chlorures n'entrent que pour $\frac{1}{15000}$ à peine et où il existe encore jusqu'à $\frac{1}{4000}$ d'azotate de soude.

Il peut donc être important dans certains cas de mettre en évidence une aussi faible quantité de ce corps, et voici un procédé qui nous a permis de le faire avec une suffisante exactitude.

Le salpêtre, comme on le sait, cristallise anhydre; si donc on dissout, dans un poids d'eau chaude à peu près égal au sien, un salpêtre contenant de faibles quantités de sels étrangers solubles et qu'on laisse refroidir la dissolu-

tion, le salpêtre cristallisera seul et tous les sels étrangers resteront dans les eaux-mères qui, elles-mêmes, contiendront toute l'eau qui existe dans le cristallisoir. En décantant alors ces eaux mères, il est naturel d'admettre qu'*on retirera les sels étrangers dans la proportion de la quantité d'eau recueillie à la quantité d'eau totale existant dans la dissolution.*

Mais, comme ainsi on peut retirer environ les $\frac{9}{10}$ de l'eau et que celle-ci ne retient en moyenne que le $\frac{1}{5}$ du salpêtre, on obtient une dissolution dans laquelle la proportion d'impuretés est $\frac{9}{10} \times \frac{5}{1}$ ou 4 fois et demie celle qui existait dans le salpêtre primitif.

En concentrant cette dissolution, laissant cristalliser de nouveau et répétant une ou deux fois ce traitement, on obtient des eaux mères où la proportion des impuretés s'accroît à chaque cristallisation et dans un rapport qu'il est possible de déterminer. Après deux cristallisations ou trois, si la température ambiante est élevée, on peut obtenir un sel qui contient de 20 à 25 fois plus d'impuretés que le salpêtre primitif et où par conséquent la soude, n'en existerait-il tout d'abord que $\frac{\ }{2000}$, peut être dosée.

L'exposé complet d'une analyse et le résultat de quelques dosages faits sur des salpêtres de composition connue feront voir nettement la marche que nous avons suivie et le degré de certitude qu'il faut attacher au principe qui nous a servi de point de départ.

On a pris un salpêtre suffisamment purifié pour ne donner qu'un trouble à peine appréciable avec le nitrate d'argent; on en a fait pour être soumis à l'analyse deux échantillons ainsi formés :

	N° 1.	N° 2.
	gr	gr
Salpêtre...........	1000,000	1000,00
Azotate de soude...	1,000	2,011
Chlorure de sodium.	0,992	2,011
Total........	1001,992	1004,022

Analyse du salpêtre n° 1.

Les 1001^{gr},992 de sel sont placés dans un vase pesé, avec 1020 centimètres cubes d'eau distillée; on chauffe au bain-marie jusqu'à complète dissolution et on laisse cristalliser. On pèse alors le vase refroidi pour connaître exactement la quantité d'eau; on trouve ainsi

Eau...... 1015^{gr},208.

On décante les eaux mères dans un ballon taré; leur poids est de 1137^{gr},17. Une portion de ces eaux-mères, 76^{gr},395, évaporée à siccité, donne 15^{gr},997 de sel et 60^{gr},398 d'eau; d'où l'on déduit pour les 1137^{gr},17 d'eaux mères la composition suivante :

Sel..... 238^{gr},12 Eau..... 899^{gr},0

Le ballon contenant les eaux mères et dans lequel on replace le sel du dosage précédent est porté à l'ébullition [1] jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 270 grammes d'eau environ [2]; puis on laisse refroidir pour que le salpêtre cristallise et on le pèse pour connaître exactement la quantité d'eau, qui est ici de :

Eau...... 273^{gr},98.

On décante les eaux mères qui pèsent 253^{gr},19 et l'on effectue leur dosage, qui donne comme résultat :

Sel..... 48^{gr},561 Eau..... 204^{gr},629 [3]

---

(1) Il est bon, pour éviter les soubresauts qui se produiraient lorsque la liqueur se concentre, d'introduire dans le ballon quelques lames de platine dont le poids connu s'ajoute à celui du ballon dans les calculs.

(2) A mesure que la quantité de salpêtre devient plus petite, il est bon d'y laisser une quantité d'eau dépassant de plus en plus les poids du sel : sans cela, la quantité d'eaux mères qu'on pourrait retirer serait trop faible.

(3) Dans la plupart des analyses, en refroidissant suffisamment les li-

On réduit ces nouvelles eaux mères jusqu'à ne plus contenir après une cristallisation que $104^{gr},679$ d'eau, et le produit de la décantation, qui pèse $112^{gr},52$, contient :

Sel..... $24^{gr},337$ Eau..... $88^{gr},183$.

Ces $24^{gr},337$ de sel peuvent alors être soumis à l'analyse et la quantité d'impuretés qu'ils doivent contenir est une fraction des impuretés totales, représentée par

$$\frac{899,05}{1015,208} \times \frac{204,629}{273,98} \times \frac{88,183}{104,679} = 0,55693.$$

Les $24^{gr},337$ de sel doivent donc contenir à peu près 1 gramme, tant de chlorure de sodium que d'azotate de soude, c'est-à-dire environ 5 pour 100; le dosage de cette base y est par conséquent possible par tous les procédés connus.

Analyse du résidu salin. — Nous avons dosé le chlore au moyen d'une liqueur titrée d'azotate d'argent dont nous avons fixé directement le titre sur une dissolution de chlorure de sodium préparée de suite avant l'expérience. Nous avons séparé la soude de la potasse au moyen de l'acide perchlorique, en suivant scrupuleusement les prescriptions annoncées dans le savant travail de M. Schlœsing (*Annales de Chimie et de Physique*, p. 561; août 1877).

Dosage du chlore. — $2^{gr},4665$ de sel demandent $17^{cc},55$ de liqueur de nitrate d'argent pour que le chlore qu'ils contiennent soit saturé; le centimètre cube de la liqueur d'argent correspond à $3^{mg},20$ de chlorure de sodium : il en existe donc $554^{mg},13$ dans les $24^{gr},337$ de résidu. Divisant cette quantité de chlorure par le coefficient trouvé

---

queurs qui cristallisent, on peut s'en tenir là pour la concentration des eaux mères et analyser directement le sel qui a servi à faire ce dernier dosage.

plus haut 0, 55693, on obtient pour le montant du chlorure de sodium contenu dans le salpêtre soumis à l'analyse :

Chlorure de sodium... $994^{mg},97$

Dosage de la soude. — $2^{gr},4605$ de sel ont donné $3^{gr},1985$ de perchlorate de potasse et $0^{gr},126$ de sulfate de soude, ce qui donne pour sa composition :

Sel soumis à l'analyse	2,4605
Azotate de potasse déduit du perchlorate	2,3338
Chlorure de sodium déduit du dosage précédent.	0,0560
Azotate de soude, déduit des $0^{gr},126$ de sulfate de soude, soustraction faite des $68^{mg},04$ provenant du chlorure	0,0694
Total	2,4592

L'analyse du résidu est donc exacte. Si des nombres qu'elle fournit nous déduisons la quantité de soude existant dans l'échantillon n° 1, nous en trouvons $0^{gr},9768$, qui excèdent de $0^{gr},0861$ la soude provenant de $1^{gr},000$ d'azotate de soude et $0^{gr},992$ de chlorure de sodium qu'on a introduits dans ce salpêtre. Nous montrerons la cause de cette différence.

Analyse du salpêtre n° 2.

Le salpêtre n° 2 a été traité comme le salpêtre n° 1, seulement on s'est contenté de deux concentrations pour les eaux mères.

On a obtenu comme résidu salin $46^{kg},732$ de sel contenant les 0, 55617 des impuretés.

$2^{gr},543$ ont accusé $60^{kg},80$ de chlorure de sodium, ce qui en donne $2^{gr},009$ dans l'échantillon n° 2.

$2^{gr},546$ ont fourni $3^{gr},308$ de perchlorate de potasse et

$0^{gr},132$ de sulfate de soude, ce qui donne pour la composition :

	gr
Sel soumis à l'analyse	2,546
Azotate de potasse déduit du perchlorate	2,4137
Chlorure de sodium déduit du dosage précédent	0,06087
Azotate de soude déduit des $0^{gr},132$ de sulfate de soude, soustraction faite des $0^{gr},073929$ provenant du chlorure	0,06952
Total	2,54409

L'analyse de ce résidu est donc exacte comme celle du précédent; pourtant encore, si des nombres qu'elle fournit nous déduisons la quantité de soude existant dans l'échantillon n° 2, nous en trouvons $1^{gr},9021$ qui excèdent de $0^{gr},1023$ la soude provenant de $2^{gr},011$ d'azotate de soude et $2^{gr},011$ de chlorure de sodium qu'on a introduits dans le salpêtre.

La concordance de ces résultats nous a conduit à penser que le salpêtre que nous avons employé, et qui ne contenait que des traces à peine sensibles de chlore, pouvait contenir une quantité appréciable de soude représentée par l'excédant aussi dans les deux précédents dosages. Nous avons donc analysé ce salpêtre par le procédé que nous venons de décrire; seulement, comme la quantité de soude probable ne pouvait guère atteindre que $0^{gr},1$ par kilogramme, nous sommes parti de 2 kilogrammes de salpêtre pour faire nos eaux mères.

Nous sommes arrivé après trois cristallisations à une eau mère dont le résidu salin, pesant $16^{gr},304$, devait contenir les 0,29159 de la soude qui pouvait exister dans les 2 kilogrammes.

$2^{gr},481$ de ce sel a donné $3^{gr},365$ de perchlorate de potasse et $0^{gr},021$ de sulfate de soude, ce qui accuse la composition suivante :

	gr
Sel soumis à l'analyse	2,481
Azotate de potasse provenant du perchlorate	2,4553
Azotate de soude provenant du sulfate	0,025
Total	2,4803

Calculant d'après ces nombres la soude existant dans le salpêtre, on obtient pour les 2 kilogrammes $0^{gr},206$ de soude, soit $0^{gr},103$ par kilogramme.

Conclusions. — Si nous considérons les nombres fournis par les trois analyses pour la teneur en soude du salpêtre qui a servi à former nos échantillons, et qui sont respectivement, pour 1 kilogramme :

	mg
Dosage direct	103
Excédant sur la soude ajoutée au salpêtre n° 1	86
Excédant sur la soude ajoutée au salpêtre n° 2	102

Nous voyons que, même en opérant sur des poids très-différents, le plus grand écart en valeur absolue est de 17 milligrammes, c'est-à-dire moins de $\frac{1}{50000}$ du poids total considéré.

Il en résulte donc que, par le procédé de la concentration méthodique des eaux mères, $0^{gr},1$, c'est-à-dire $\frac{1}{10000}$ de soude existant dans un kilogramme de salpêtre peut-être dosé à moins de $\frac{1}{5}$ et par conséquent $0^{gr},5$, c'est-à-dire $\frac{1}{2000}$, peuvent être dosés à moins de $\frac{1}{25}$ de leur valeur absolue.

Quant au chlorure, qui n'avait été introduit que comme critérium de la méthode, vu la facilité de son dosage, on voit que son estimation ne fait que corroborer les conclusions fournies par celle de la soude quant à la justesse du principe qui nous a servi de point de départ, c'est-à-dire lorsqu'un salpêtre cristallise dans un poids déterminé d'eau ; les eaux mères qu'on retire contiennent une fraction des impuretés totales toujours égale au rapport du poids d'eau recueilli au poids d'eau employé à faire la dissolution.

SUR LA COMPOSITION DU LAIT DE L'ARBRE DE LA VACHE;

Par M. BOUSSINGAULT.

Je demande à l'Académie de vouloir bien me permettre de revenir, pour la compléter, sur une Communication que je lui ai faite autrefois. Il s'agit d'un suc végétal que l'on considère, dans l'Amérique méridionale, comme un aliment salutaire, et qu'Alexandre de Humboldt, lorsque je quittai l'Europe, me recommanda de soumettre à un examen chimique. L'illustre voyageur ajoutait que, parmi le grand nombre de phénomènes curieux qu'il avait observés, il en était peu qui frappèrent aussi vivement son imagination que celui d'un arbre donnant en abondance un lait rappelant par ses propriétés celui des animaux.

L'arbre de la vache (*palo de leche*) a le port du Caïmitier; il atteint une hauteur de 15 à 20 mètres. Ses feuilles sont oblongues, alternes, terminées par des pointes coriaces. Lorsqu'on fait une incision sur le tronc, il en sort un liquide blanc visqueux, d'une saveur agréable.

C'est sur le versant de la chaîne côtière du Vénézuéla, au-dessus de Ocumare, que M. de Rivero et moi nous vîmes l'arbre à lait, le *Brosimum galactodendron,* d'après le savant botaniste M. S. Linden.

Nous nous étions établis dans la petite ville de Maracay, près du lac d'eau douce de Tacarigua, pour en fixer la position, et particulièrement pour contrôler, par des observations des satellites de Jupiter et des distances lunaires, la longitude chronométrique obtenue en transportant le temps de la Guayra dans la vallée d'Aragua.

Chaque jour, des Indiens nous apportaient du lait végétal; nous pûmes essayer d'en déterminer la composition, et aussi les propriétés nutritives; car, pendant plus

d'un mois, nous en avons pris en le mêlant à du café ou à du chocolat.

J'eus une seconde fois l'occasion de rencontrer le *palo de leche* dans une circonstance singulière.

La guerre de l'Indépendance touchait à sa fin. La forteresse de Puerto Cabello était le seul point encore au pouvoir des Espagnols sur les côtes de la mer des Antilles; l'armée américaine en faisait le blocus. M'étant proposé de visiter les postes répartis sur le versant méridional de la Cordillère littorale, je partis des eaux thermales de las Trincheras, où l'on voit encore les vestiges de fortifications élevées, il y a plus d'un siècle, par des boucaniers français qui saccagèrent la ville de Nueva Valencia. Parvenu au torrent de Naguanagua, je rencontrai quelques soldats portant des bidons.

Je supposais que ces hommes allaient chercher de l'eau, mais les ayant vus passer le Naguanagua sans s'y arrêter, je leur demandai où ils allaient. Un d'eux répondit qu'ils allaient traire l'arbre. D'abord je ne compris pas, néanmoins je les suivis.

Après nous être élevés de 500 à 600 mètres, nous nous trouvions au milieu d'une forêt où abondaient de magnifiques *Brosimum galactodendron*, dont les racines rampantes couvraient la surface du sol. La température de l'air était de 20 à 22 degrés. Aussitôt arrivés, les soldats pratiquèrent, à coups de sabre, de nombreuses incisions pour faire jaillir du lait; en moins de deux heures, les bidons étant remplis, on reprit le chemin du campement.

La station où nous étions n'est pas éloignée de la ferme (*hacienda*) de Barbula, là où de Humboldt vit les nègres de la plantation recueillir du lait végétal pour y tremper leur galette de cassave ou de maïs. Le majordome affirmait que les esclaves engraissaient par ce régime. Dans la matinée, les Indiens du voisinage recevaient aussi du

lait dans des calebasses; les uns le buvaient sur place, les autres le portaient à leurs enfants; on croyait voir, dit Humboldt, un pâtre distribuant à la famille le lait de son troupeau.

Le *B. galactodendron* est fort répandu dans les régions intertropicales. Dans sa description des Indes occidentales, Lœt l'avait déjà signalé dans la province de Cumana. M. Linden l'a vu dans les montagnes dominant Maracaïbo; A. Goudot dans la Sierra de Ocaña, là où il découvrit la belle variété de cacao montaraz; on le rencontre aussi à l'est de Quito, dans les forêts traversées par le Napo et l'Ucayali, rivières tributaires des Amazones. Les missionnaires le nomment *Sandis*.

En comparant ces stations des régions chaudes à celle de la zone tempérée de la chaîne côtière de Vénézuéla, on voit que le *B. galactodendron* peut exister près de l'Équateur à des altitudes comprises entre 200 et 1000 mètres, c'est-à-dire à des températures moyennes de 20 à 27 degrés.

Le lait qu'on en tire par incision est beaucoup plus consistant que le lait de vache, sa réaction faiblement acide; exposé à l'air, il s'aigrit en laissant déposer un volumineux coagulum, une sorte de fromage. Je n'ai pas à revenir sur les expériences bien incomplètes faites à Maracay; il suffira de rappeler ce que nous avons constaté alors dans le lait de l'arbre de la vache :

1° Une substance grasse semblable à la cire d'abeilles, fusible à 50 degrés, se dissolvant en partie dans les liqueurs alcalines, où elle paraît former un savon, très-soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant. Cette matière, formée probablement de plusieurs principes, acquiert, après avoir été fondue et refroidie, l'apparence de la cire vierge; j'ajouterai que nous en avons fait des bougies.

2° Une substance azotée analogue au caséum, à struc-

ture fibreuse, rappelant la fibrine végétale que Vauquelin venait de reconnaître dans le suc du *Carica papaya.*

3° Des matières sucrées qu'il ne nous fut pas possible de caractériser.

4° Des sels de potasse, de chaux, de magnésie, des phosphates.

Quant à la quantité de matières fixes, nous l'avons estimée, à Maracay, à 42 pour 100 du lait venant de la forêt de Periquito.

Pendant longtemps j'ai regretté de n'avoir pu déterminer la nature des matières sucrées que nous n'avions fait qu'apercevoir. C'était une lacune que A. Goudot permit de combler en m'envoyant un extrait du lait végétal qu'il avait obtenu par une évaporation au bain-marie. Je dois aussi ajouter que j'ai eu le bonheur de rencontrer, dans les objets intéressants présentés à l'Exposition internationale par le gouvernement de Venezuela, plusieurs flacons de lait de l'arbre de la vache, que M. Vicente Marcano s'empressa de mettre à ma disposition. J'ai pu ainsi continuer des recherches commencées à une époque déjà bien éloignée et dont voici les résultats.

Dans 100 parties d'extrait du suc laiteux obtenu dans des conditions où il n'y avait pas eu de fermentation, on a dosé :

Cire, matières grasses	84,10
Sucre interverti, réducteur	2,00
Sucre interversible	1,40
Gomme facilement saccharifiable	3,15
Caséum, albumine	4,00
Cendres alcalines, phosphates	1,10
Substances non azotées indéterminées	4,25
	100,00

Rapportant à 100 de suc laiteux contenant 42 de matières fixes, on a :

Cire et matière saponifiables	35,2	
Substances sucrées et analogues	2,8	
Caséum, albumine	1,7	4,0
Terres, alcalis, phosphates	0,5	
Substances indéterminées	1,8	
Eau	58,0	
	100,0	

Le lait végétal se rapproche certainement, par sa constitution générale, du lait de vache, en ce sens qu'il renferme un corps gras, des matières sucrées, du caséum et de l'albumine, des phosphates.

Mais les proportions de ces substances sont bien différentes; la somme des matières fixes est trois fois plus forte que celles entrant dans la composition du lait; aussi est-ce à la crème qu'il convient de comparer le lait végétal. Par exemple, dans une crème douce analysée par M. Jeannier, il y avait pour 100 :

Beurre	34,3
Sucre de lait	4,0
Caséum et phosphates	58,2
Eau	3,5
	100,0

Le beurre s'y rencontre à peu près dans la même proportion que la matière cireuse dans le lait du *B. galactodendron*. Les matières fixes sont les mêmes à fort peu près.

Cette analogie de constitution explique les propriétés nutritives, bien constatées d'ailleurs, du lait ou plutôt de la crème végétale, les matières grasses modifiables par les alcalis étant assimilables, d'après les expériences de notre illustre et regretté confrère Claude Bernard.

SUR LES AFFINITÉS RELATIVES ET DÉPLACEMENT RÉCIPROQUES DE L'OXYGÈNE ET DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES;

Par M. BERTHELOT.

Je me propose de montrer que les déplacements réciproques entre les corps halogènes et l'oxygène, unis soit aux métaux, soit aux métalloïdes, peuvent être prévus d'après le signe des quantités de chaleur dégagées dans la formation des combinaisons que les métaux et les métalloïdes forment avec l'oxygène d'une part, et avec les éléments halogènes d'autre part. Cette démonstration repose en partie sur la comparaison de données numériques déjà acquises à la Science, en partie sur la mesure de quantités thermiques qui n'avaient pas encore été mesurées, telles que les chaleurs de formation des bromures et iodures d'aluminium, d'étain, d'arsenic, de phosphore, de bore, de silicium, etc.

Je vais exposer mes expériences et mes déductions, mon Mémoire étant partagé en cinq Parties, savoir :

1° Métaux formant des bases salifiables proprement dites;

2° Aluminium;

3° Étain;

4° Phosphore et arsenic;

5° Silicium et bore.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTAUX FORMANT DES BASES SALIFIABLES PROPREMENT DITES.

Dressons le tableau des quantités de chaleur dégagées par un même élément métallique, uni soit à l'oxygène, soit au

chlore, soit au brome gazeux, soit à l'iode gazeux, pour former des composés anhydres et solides, de l'ordre des sels proprement dits [1] :

	O = 8.	Cl = 35,5.	Br = 80.	I = 127.
Potassium : K	< 69,8 [2]	105,0	100,4	85,4
Sodium : Na	< 67,8 [2]	97,3	90,4	74,2
Calcium : Ca	66,0	85,1	75,8	59,3
Strontium : Sr	65,7	92,3	84,0	voisin de 67
Magnésium : Mg	voisin de 74,9 [3]	75,5	voisin de 70	voisin de 54
Manganèse : Mn	voisin de 47,4 [3]	56,0	voisin de 50	voisin de 34
Fer (protosels) : Fe	voisin de 34,5 [3]	41,0	voisin de 35	voisin de 20
Zinc : Zn	43,2	48,6	43,1	30,0
Cadmium : Cd	voisin de 33,2 [3]	46,6	42,1	27,9
Plomb : Pb	25,5	42,6	38,5	26,4
Cuivre (protosels) : Cu^2.	21,0	33,1	30,0	21,9
Mercure (persels) : Hg	15,5	31,4	30,4	22,4
Mercure (protosels) Hg^2.	21,1	40,9	39,2	29,2
Argent : Ag	3,5	29,2	27,7	19,7

Ces nombres sont rapportés à la température ordinaire; si l'on préfère les rapporter à une température de 400 ou 500 degrés, les composés étant supposés demeurer solides et les composants gazeux, les nombres éprouveront de légères variations, l'étendue de ces variations étant telle que l'écart thermique entre la formation d'un oxyde et celle d'un sel halogène sera accrue de +1,0 à +0,8, en moyenne, au profit de l'oxyde. Nous envisagerons d'ailleurs les réactions, autant que possible, dans les limites de température où les composés binaires qui y figurent n'éprouvent point de décomposition propre, ou de dissociation.

I. *D'après ces nombres, le chlore gazeux doit décomposer tous les bromures et tous les iodures métalliques :*

---

(1) Voir *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1879.

(2) Ce nombre se rapporte à la formation de l'hydrate, laquelle comprend en plus l'union de HO avec l'oxyde : réaction qui doit dégager au moins 8 à 10 Calories, d'après les analogies tirées des terres alcalines.

(3) Ce nombre comprend la chaleur d'hydratation de la base, quantité qui paraît minime d'après les analogies tirées des oxydes de zinc (—1,4) et de plomb (+1,2).

ce qui est conforme à l'expérience de tous les jours; il les décompose également à l'état anhydre et à l'état dissous, comme le prouveraient les chiffres relatifs à la chaleur de formation des sels dissous, chiffres que j'ai supprimés pour simplifier.

II. Le brome doit également décomposer tous les iodures, tant anhydres que dissous : résultat connu et sur lequel je n'insiste que pour montrer la conformité de la réaction avec la grandeur relative des chaleurs de combinaison.

III. L'oxygène donne lieu à des résultats plus variés, et par là même plus propres à éprouver la théorie thermique : les deux phénomènes thermique et chimique changent en effet de signe à plusieurs reprises dans la série des combinaisons métalliques, et ces changements de signe sont simultanés, ce qui a toujours été regardé comme un contrôle des plus décisifs dans l'étude des lois naturelles.

Entrons dans les détails.

Le *chlore gazeux,* d'après les nombres ci-dessus, *doit décomposer tous les oxydes métalliques anhydres* compris dans le tableau, avec formation de chlorures métalliques et d'oxygène gazeux. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie, pourvu que l'on détermine la réaction en élevant convenablement la température.

La même réaction a lieu également avec les oxydes d'or, de platine, etc., conformément à des prévisions analogues; mais ces métaux n'ont pas été compris dans le tableau, parce que leurs oxydes sont facilement décomposables par la chaleur seule, c'est-à-dire par une énergie étrangère qui agit dans le même sens que l'affinité et dont les effets ne peuvent, dans ce cas, en être séparés avec certitude. L'existence d'une décomposition analogue, quoique plus limitée, a fait exclure aussi du tableau les composés ferriques et cuivriques.

Ajoutons enfin que les oxydes terreux et plusieurs autres absorbent déjà à froid le chlore, en formant des hypochlo-

rites et autres composés secondaires; composés dont la formation est rendue possible par l'excès d'énergie que le système chlore et métal possède, par rapport au système métal et oxygène. Mais, à une température suffisamment haute, ces composés peu stables sont détruits. Au delà de ce degré de température, la réaction se réduit à une substitution directe pure et simple du chlore à l'oxygène.

La *substitution contraire*, c'est-à-dire celle du chlore par l'oxygène, peut avoir lieu avec divers métaux et métalloïdes qui forment des chlorures acides, tels que le phosphore, le silicium, etc. Dans ces cas elle s'explique par des raisons thermiques semblables, et fournit dès lors une confirmation nouvelle de la théorie, quoique avec des complications spéciales dues à la dissociation, aux condensations moléculaires et à la multiplicité des composés et des équilibres possibles. J'y reviendrai plus loin.

Mais il me paraît intéressant de signaler *certains déplacements du chlore par l'oxygène*, attribuables à la formation d'oxydes non équivalents aux chlorures décomposés. Tel est le cas du chlorure manganeux. Sa chaleur de formation (56) surpasse celle de l'oxyde manganeux (47); mais elle est surpassée à son tour par celle du bioxyde (58) : le déplacement direct du chlore par l'oxygène doit donc être possible. En effet, le chlorure manganeux anhydre, chauffé fortement dans un matras de verre, au sein d'une atmosphère d'oxygène sec, dégage du chlore et forme un oxyde manganique, probablement identique avec l'oxyde obtenu par la calcination du bioxyde et dont la chaleur de formation doit être voisine de celle du bioxyde, si même elle ne la surpasse.

IV. *Le brome gazeux doit décomposer presque tous les oxydes métalliques* compris dans le tableau, avec formation de bromures métalliques et d'oxygène libre; ce qui est conforme à l'expérience générale des chimistes. Il suffit de chauffer ces oxydes dans la vapeur de brome,

pour les changer en bromures avec dégagement d'oxygène.

La *substitution inverse*, c'est-à-dire celle du brome par l'oxygène, doit cependant se produire avec certains métaux et métalloïdes, plus aisément même que celle du chlore par l'oxygène, la chaleur dégagée par le brome, dans son union avec un même élément, étant moindre que celle du chlore, pour tous les cas connus. Il est facile, par exemple, de vérifier cette substitution, en chauffant dans un matras d'essayeur une parcelle de bromure d'arsenic dans une atmosphère d'oxygène sec. Dès que la température s'élève vers 400 degrés, le brome se développe en abondance, tandis que l'oxygène est absorbé. Je reviendrai sur ce genre de substitutions relatives aux bromures acides.

Dans l'ordre même des métaux proprement dits, l'*oxygène et le brome doivent se faire équilibre* vis-à-vis du zinc, les chaleurs dégagées étant à peu près les mêmes vers 400 à 500 degrés. En effet, un courant de gaz oxygène sec dégage le brome gazeux du bromure de zinc, chauffé dans un matras, jusqu'au point de volatilisation; mais la réaction est incomplète. Avec le bromure de magnésium anhydre, même réaction, également conforme aux valeurs thermiques les plus probables. Avec les bromures de potassium, de sodium, de baryum, de calcium, d'argent, on n'observe rien d'analogue. Au contraire, le bromure manganeux anhydre est facilement décomposé par le gaz oxygène sec, vers le rouge sombre avec dégagement de brome et formation d'oxyde manganique; ce qui pouvait être prévu, d'après les faits relatifs au chlorure, la chaleur de bromuration des métaux étant toujours moindre que la chaleur de chloruration.

V. Les déplacements réciproques entre l'oxygène gazeux et l'iode gazeux méritent une attention toute particulière. En effet, les prévisions déduites des nombres du tableau sont très-propres à permettre la discussion de la théorie,

en raison de leur diversité, les réactions prévues d'après le signe de la chaleur dégagée devant être opposées, suivant la nature des métaux mis en présence des deux éléments électronégatifs.

1° *Avec le potassium et le sodium, à une température convenable, l'iode doit déplacer complétement l'oxygène :* c'est en effet ce que Gay-Lussac (¹) a observé dans son remarquable Mémoire sur l'iode, en opérant avec l'oxyde de potassium et de sodium anhydre et la vapeur d'iode, vers le rouge obscur.

Cependant la réaction inverse peut être observée, au moins jusqu'à un certain degré, à une température moins élevée, et dans des conditions spéciales, ainsi que je l'ai montré (²). En effet, l'iodure de potassium absorbe l'oxygène vers 400 à 500 degrés, en formant un iodate de potasse basique et un iodure ioduré. Mais ici intervient l'énergie complémentaire due à la réaction de l'oxygène sur l'iodure de potassium, avec formation d'iodate de potasse : réaction qui dégagerait à la température ordinaire $+44^{\text{Cal}},1$ pour chaque équivalent d'iodure changé en iodate neutre. La réaction est donc conforme au principe du travail maximum. L'énergie complémentaire qui intervient ici peut concourir d'ailleurs au déplacement simultané d'une certaine dose d'iode par l'oxygène; car elle surpasse tout écart vraisemblable entre la chaleur de formation de l'iodure de potassium et celle de l'oxyde de potassium anhydre.

Il est, en effet, facile de s'assurer qu'un courant d'oxygène sec dirigé sur de l'iodure de potassium, chauffé fortement dans un petit matras, forme un composé brun, capable de dégager de l'iode, sous l'influence d'une température plus haute, quoique la dernière réaction soit

---

(¹) *Annales de Chimie*, t. XCI, p. 36, 37; 1874.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 313.

infiniment moins prononcée qu'avec les iodures métalliques proprement dits. L'iodure de sodium se comporte de même.

La formation de l'iodate et des composés secondaires qui en dérivent dans ces conditions est accompagnée, comme je l'ai montré, de phénomènes de dissociation, dans lesquels l'oxygène et l'iode se font équilibre. Mais fait-on disparaître cette complication, en opérant à une température telle que l'iodate cesse d'exister et, par conséquent, de pouvoir se produire, ou bien en faisant intervenir un excès de vapeur d'iode, capable d'entraîner à mesure l'oxygène mis en liberté, on observe les phénomènes reconnus par Gay-Lussac et prévus par notre théorie thermique des affinités.

2° Au contraire, *avec le calcium et les métaux terreux, l'oxygène doit déplacer l'iode gazeux directement,* d'après les nombres du tableau. C'est ce que l'expérience confirme. Fondons l'iodure de calcium, afin de l'obtenir anhydre, dans une atmosphère inerte, puis laissons-le refroidir. Remplissons le ballon d'oxygène sec par déplacement et chauffons de nouveau : dès que le sel commence à fondre, l'iode se dégage en abondance sous le jet d'oxygène, et l'on peut ainsi parvenir jusqu'à la chaux pure, au bout d'un temps convenable. C'est une belle expérience de cours. Elle réussit également avec les iodures anhydres de baryum, de lithium et de strontium. Le dernier iodure résiste mieux que ses congénères; ce qui est conforme aux prévisions théoriques, les chaleurs de formation de l'oxyde et de l'iodure vers 500 degrés étant à peu près les mêmes.

Cependant, d'après Gay-Lussac, la chaux, la baryte et la strontiane peuvent absorber l'iode sans dégager d'oxygène; sans nul doute, avec formation d'iodate, et suivant une réaction analogue à celle qui a été signalée plus haut pour l'iodure de potassium. Mais c'est là une réaction secondaire, dont les produits disparaissent sous l'influence

d'une température plus haute, ou d'un excès d'oxygène.

Le déplacement direct et abondant de l'iode gazeux par l'oxygène réussit de même avec l'iodure de magnésium et avec l'iodure de zinc, dernier corps dont Gay-Lussac avait déjà remarqué la décomposition par l'oxygène. Elle a lieu également bien avec l'iodure de cadmium, beau corps cristallisé et anhydre que l'on se procure aisément dans le commerce.

L'iodure manganeux sec prend feu dans l'oxygène et brûle comme de l'amadou, en dégageant de l'iode et laissant de l'oxyde manganique.

Les iodures d'étain et d'arsenic chauffés sont attaqués si énergiquement par l'oxygène, qu'ils prennent feu et brûlent avec une flamme livide, en produisant de l'oxyde stannique et de l'acide arsénieux; MM. Deville et Troost ont déjà observé la combustion de l'iodure d'aluminium, dont la vapeur détone quand elle est mélangée d'oxygène. M. Hautefeuille a fait une remarque analogue sur l'iodure de titane. On sait qu'il en est de même des iodures de phosphore, de silicium et probablement des iodures d'autres métalloïdes.

Dans toutes ces réactions, il y a substitution directe de l'iode par l'oxygène, avec un dégagement de chaleur considérable, et conforme aux prévisions générales de la théorie.

3° Mais *le signe thermique du phénomène demeure indécis pour l'iodure de plomb, pour le protoiodure de cuivre* (dans les limites de température des expériences), probablement aussi pour l'iodure de bismuth.

Aussi, circonstance remarquable, voyons-nous reparaître ici ces prénomènes d'équilibre et de dissociation, accompagnés sans doute par la formation de composés secondaires, oxyiodures ou autres, phénomènes qui permettent de déplacer à volonté chacun des éléments par son antagoniste, suivant les proportions relatives mises en présence.

Par exemple, l'iodure de plomb, l'iodure de bismuth,

l'iodure cuivreux chauffés fortement dans une atmosphère d'oxygène, dégagent de l'iode, quoique avec difficulté, surtout pour les deux premiers. Mais aussi Gay-Lussac avait signalé, dès 1814, les décompositions inverses des oxydes de plomb et de bismuth, par l'iode, avec dégagement d'oxygène, et formation d'iodures (*loc. cit.*, p. 37 et 39). Le protoxyde de cuivre absorbe d'abord l'iode, d'après Gay-Lussac, sans dégager d'oxygène; ce qui permet d'expliquer la décomposition de l'iodure cuivreux chauffé par l'oxygène gazeux, en faisant intervenir la formation temporaire d'un oxyiodure.

4° Deux métaux seulement restent à examiner sur notre liste, le mercure et l'argent. Pour ces deux métaux, la chaleur de formation des iodures surpasse notablement celle des oxydes. Aussi l'iode déplace-t-il aisément l'oxygène de ces oxydes; tandis que la réaction inverse n'a point été observée. Un jet d'oxygène dirigé sur l'iodure d'argent fondu dans un matras n'en extrait point d'iode. Avec l'iodure de mercure, on n'observe autre chose que les traces d'iode produites par la dissociation spontanée de l'iodure qui se sublime.

DEUXIÈME PARTIE.

ALUMINIUM.

1. J'ai montré, dans la première Partie de ce Mémoire, que les déplacements réciproques entre l'oxygène et les corps halogènes dans les sels proprement dits dépendent de la quantité de chaleur dégagée dans la formation des combinaisons : j'ai poursuivi la même étude sur les chlorures, bromures, iodures acides, ce qui a exigé un grand nombre de déterminations nouvelles. Je vais présenter d'abord mes mesures relatives aux composés de l'aluminium, composés que MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost avaient préparés autrefois dans leurs belles recherches sur les den-

sités de vapeur et qu'ils ont eu l'obligeance de mettre à ma disposition.

2. J'ai eu recours à deux procédés distincts pour en déterminer la chaleur de formation.

1° Je dissous le composé dans l'eau, je mesure la chaleur dégagée, puis je précipite l'alumine par une dose équivalente d'ammoniaque, et je mesure encore la chaleur dégagée : je tire de là la différenee entre la chaleur de formation du sel anhydre et celle de l'oxyde précipité.

2° Je dissous le sel anhydre dans l'eau renfermant du bromure de potassium ($3KBr$ pour Al^2Cl^3); et d'autre part je dissous le bromure d'aluminium dans une quantité d'eau équivalente renfermant du chlorure de potassium ($3KCl$ pour Al^2Br^3). La différence entre les quantités de chaleur développées permet de calculer rigoureusement la différence entre la chaleur de formation du chlorure d'aluminium et celle du bromure, ces deux corps étant pris à l'état anhydre; car l'état final des deux dissolutions est absolument identique. C'est là d'ailleurs une méthode générale applicable à cet ordre de déterminations.

J'ai procédé de même pour l'iodure d'aluminium.

Voici les résultats observés, le poids de l'eau contenue dans le calorimètre étant compris entre 400 et 800 grammes, et la température initiale étant voisine de $+9^\circ$:

3. *Chlorure d'aluminium.*

Al^2Cl^3 (1 partie en poids)		+ eau	(130 parties)	a dégagé	+ 76,6
»	»	»	(110 parties)	»	+ 76,1
»	»	»	(130 parties)	»	+ 76,4
				Moyenne....	+ 76,3

On a ajouté aux deux dernières liqueurs : $3AzH^3$ ($1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}$), ce qui a dégagé : $+10,45$, soit $+3,48 \times 3$.

La chaleur dégagée par l'union de HCl étendu avec AzH^3 étendue étant égale à $+12,45$, on tire de là :

Al^2O^3 hydratée + 3 HCl étendu dégage

$$3(12,45 - 3,48 = 8,97, \text{ ou } + 9,0), \text{ soit } + 27,0.$$

On en déduit la différence entre les chaleurs de formation de l'alumine et du chlorure d'aluminium.

Le système initial étant

$$Al^2 + Cl^3 + O^3 + H^3 + \text{eau},$$

et le système final

$$Al^2Cl^3 \text{ dissous :}$$

$Al^2 + Cl^3 = Al^2Cl^3$ dégage........	x
Al^2Cl^3 + eau....................	+ 76,3
$3(H + O) = 3HO$.............	+ 103,5
	$x + 179,8$
$Al^2 + O^3$ + eau = Al^2O^3 hydr.....	y
$3(H + Cl) = 3HCl$ étendu.......	+ 117,9
Union avec Al^2O^3 hydratée........	+ 27,0
	$y + 144,9$

$$y - x = + 34,9.$$

Ainsi la chaleur de formation de l'oxyde d'aluminium hydraté surpasse celle du chlorure (anhydre) de + 34,9; soit $+ 11,6 \times 3$.

Si l'on admet, avec M. Thomsen, que cette dernière est égale à + 160,9, la chaleur de formation de l'oxyde d'aluminium deviendra 195,8. Ces valeurs se rapportent à l'alumine hydratée : pour passer à l'alumine anhydre, les données rigoureuses manquent et ne sont pas faciles à obtenir. Toutefois les faits connus pour les oxydes métalliques tendent à faire penser que la différence ne saurait être considérable, la chaleur absorbée dans la séparation de l'eau et de l'oxyde étant compensée, sinon même surpassée, par la chaleur dégagée par la condensation moléculaire de ce dernier, condensation qui se traduit par un accroissement de cohésion et de résistance aux acides.

Sous le bénéfice de cette réserve, nous admettons le

nombre $+34,9$ ou $+11,6 \times 3$, comme représentant approximativement l'excès de chaleur dégagée dans la formation de l'oxyde, composé du chlorure d'aluminium.

4. *Bromure d'aluminium.* — Ce composé se présente sous la forme d'une masse compacte, fondue, beaucoup moins poreuse même que le chlorure. Aussi son action sur l'eau s'exerce-t-elle avec une extrême violence; elle donne lieu à des explosions, pour peu qu'on opère sur des poids un peu notables. Dans tous les cas, il se dégage des fumées épaisses d'acide bromhydrique, produites par des réactions locales. En raison de ces circonstances, l'étude thermique de la dissolution du bromure d'aluminium est plus difficile et fournit des résultats moins satisfaisants que celle du chlorure d'aluminium. Voici ce que j'ai pu obtenir de plus exact :

Premier procédé.

Al^2Br^3 (1 partie + 200 parties eau) à 9° dégage.. $+85,3$

On ajoute à la liqueur $3AzH^3$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), ce qui dégage $+9,0$, soit $+3,0 \times 3$; d'où résulte

$$Al^2O^3 \text{ hydratée } + 3\,HBr \text{ étendu}$$

dégage

$$3(12,48 - 3,0) = 9,48 = +28,44.$$

On a donc

Système initial.... $Al^2 + Br^3$ gaz $+ H^3 + O^3 +$ eau;
Système final..... Al^2Br^3 dissous.

$Al^2 + Br^3$ gaz $= Al^2Br^3$ dégage.......	x
Al^2Br^3 + eau	$+85,3$
$3(H+O) = 3HO$	$+103,5$
	$x + 188,8$
$Al^2 + O^3$ + eau $= Al^2O^3$ hydr.........	y
$3(H + Br$ gaz$) = 3(HBr)$ étendu....	$+100,5$
Union avec Al^2O^3 hydr.............	$+28,4$
	$y + 128,9$

$$y - x = +60,1.$$

La chaleur de formation de l'oxyde d'aluminium (hydraté) surpasse celle de bromure anhydre de + 60,0; soit + 20,0 × 3.

La chaleur de formation du chlorure surpasse celle du bromure d'aluminium anhydre de 25,2 ou + 8,4 × 3.

Deuxième procédé.

Al^2Br^3 (1 partie en poids pour 110 parties d'eau), à 9 degrés, a été dissous dans une liqueur renfermant 3 KCl, ce qui a dégagé .... + 86,9

Al^2Cl^3 a été de même dissous dans une liqueur renfermant 3 KBr et la même quantité d'eau que cidessus, ce qui a dégagé............................ + 76,0

On tire de là la différence entre les chaleurs de formation du chlorure et du bromure d'aluminium anhydres [1].

En effet, le système initial étant

$$Al^2 + Cl^3 + Br^3 \text{ gaz} + K^3 + \text{eau},$$

et le système final

$$Al^2Br^3 + 3KCl \quad \text{ou} \quad Al^2Cl^3 \text{ dissous} + 3KBr \text{ dissous},$$

ce qui est la même chose :

$Al^2 + Cl^3 = Al^2Cl^3$ anhydre dégage.....	x
3(K + Br gaz + eau) = 3 KBr diss....	+ 285,0
Dissol. de Al^2Cl^3 dans cette liqueur....	+ 76,0
	x + 361,0
$Al^2 + Br^2$ gaz = Al^2Br^3 anhydre	y
3(K + Cl + eau) = 3 KCl diss	+ 302,4
Dissol. de Al^2Br^4 dans cette liqueur....	+ 86,9
	y + 389,3

(1) On admet

K + Cl + eau = K Cl diss.............	100,8
K + Br gaz + eau = K Br diss..........	+ 95,0
K + I gaz + eau = K diss..............	+ 80,1

D'après ce chiffre, la chaleur de formation du chlorure d'aluminium surpasse celle du bromure de $+28,3$, ou $+9,4\times 3$.

Le premier procédé a donné : $+8,4\times 3$.

Sans être absolument concordants, les deux nombres sont cependant suffisamment voisins, eu égard à la difficulté des expériences. Cependant le second me paraît le plus voisin de la réalité. Si l'on adopte pour la chaleur de formation du chlorure d'aluminium la valeur suivante :

$Al^2 + Cl^3 = Al^2Cl^3$ dégage......... $+160,9$

on aura dès lors

$Al^2 + Br^3$ gaz $= Al^2Br^3$ anhydre : $+132,6$; Br^3 liquide $+120,6$.

5. *Iodure d'aluminium.* — Ce composé étant plus poreux, la réaction sur l'eau s'effectue d'une façon plus régulière que celle du bromure.

J'ai obtenu

Al^2I^3 (1 partie $+$ 100 parties d'eau renfermant $3KCl$ dissous) $+89,7$ et $+88,5$ moyenne.............. $+89,1$

C'est le même nombre qu'avec l'eau pure, car

Al^2I^3 ($1^p + 100^p$ d'eau) à 9 degrés............ $+89,0$

D'autre part, Al^2Cl^3, dissous dans la même quantité d'eau, renfermant $3KI$, a dégagé $+76,6$, c'est-à-dire sensiblement le même nombre qu'en présence de l'eau pure, précisément comme l'iodure d'aluminium.

Soit donc le système initial

$Al^2 + Cl^3 + I^3$ gaz $+$ eau;

et le système final

Al^2I^3 diss. $+ 3KCl$ diss. ou $Al^2Cl^3 +$ diss. $+ 3KI$ diss.,

ce qui est la même chose :

$Al^2 + Cl^3 = Al^2Cl^3$ anhydre.... ...	x
$3(K + I\ \text{gaz}) = 3KI$ oxygène......	$+240,3$
Dissol. de Al^2Cl^3 dans cette liqueur..	$+76,6$
	$x + 316,9$

$Al^2 + I^3$ gaz $= Al^2I^3$ anhydre.......	y
$3(K + Cl) = 3KCl$ diss..........	$+302,4$
Dissol. Al^2I^3 dans cette liqueur......	$+89,1$
	$y + 391,5$

La chaleur de formation du chlorure surpasse celle de l'iodure d'aluminium de $+74,6$ ou $+24,9 \times 3$. On a dès lors

$Al^2 + I^3$ gaz $= Al^2I^3$ anhydre : $+86,3$; I^3 solide : $+70,1$.

6. En résumé :

$Al^2 + O^3$	$= Al^2O^3$ dégage une chaleur voisine de	$+195,8$
$Al^2 + Cl^3$	$= Al^2Cl^3$ anhydre dégage..........	$+160,9$
$Al^2 + Br^3$ gaz	$= Al^2Br^3$ » »	$+132,6$
$Al^2 + I^3$ gaz	$= Al^2I^3$ » »	$+86,3$

Déduisons les conséquences de ces chiffres.

1° Le déplacement du chlore par l'oxygène, avec formation d'alumine, doit dégager un nombre voisin de $+34,9$. En fait, le chlorure d'aluminium, chauffé au rouge sombre dans l'oxygène sec, au sein d'un petit ballon, développe du chlore. Mais la réaction est très-incomplète, soit à cause de son extrême lenteur, soit à cause de la formation de quelque oxychlorure, accompagnée de phénomènes d'équilibre. A une plus haute température, les effets seraient plus nets ; mais j'ai été arrêté par l'attaque des vases.

Je rappellerai ici que le perchlorure de fer, chauffé au rouge sombre dans l'oxygène, fournit aussi du chlore et du peroxyde de fer. Mais le phénomène est plus complexe, le perchlorure de fer éprouvant dans ces conditions un commencement de dissociation avec perte de chlore ; par

suite, la chaleur de la formation du sesquioxyde se trouve opposée à celle du protochlorure de fer, qu'elle surpasse de moitié environ. Les effets chimiques et thermiques sont donc du même ordre que la décomposition du chlorure manganeux par l'oxygène.

2° Le déplacement de l'iode gazeux par l'oxygène sec vis-à-vis de l'aluminium dégagerait + 109,5; valeur énorme qui explique l'inflammabilité de l'iodure d'aluminium. La cause en est la même que pour les iodures de phosphore, de silicium, d'arsenic, d'antimoine et d'étain, pareillement combustibles.

3° Le déplacement du brome gazeux par l'oxygène sec dégagerait + 62,2. En fait, le bromure d'aluminium, chauffé au rouge sombre, prend feu dans l'oxygène sec; il brûle avec flamme, et formation de brome et d'alumine anhydre. Cette combustion vive d'un bromure métallique m'a paru très-digne d'intérêt: elle rapproche le bromure d'aluminium du bromure phosphoreux qui possède la même propriété. Tous ces résultats viennent appuyer les lois de la nouvelle Mécanique chimique.

TROISIÈME PARTIE.

DONNÉES THERMIQUES.

1. *Étain.*

Sn + O	= SnO hydraté dégage.	+ 34,5 ([1])
$Sn + O^2$	= SnO^2 hydraté......	+ 67,6 ([1])
Sn + Cl	= SnCl anhydre cristall.	+ 40,4 (Thomsen)
$Sn + Cl^2$	= $SnCl^2$ liquide.......	+ 63,6 (Th.)
Sn + Br gaz	= SnBr anhyd. crist...	+ 35,7 (Berthelot)
$Sn + Br^2$ gaz	= $SnBr^2$ anhyd. crist..	+ 57,7; liq. + 56,2 (B.)

(1) M. Thomsen a donné + 34,1 et + 66,8; mais il admet dans son calcul + 34,1 pour la chaleur de formation de l'eau, tandis que je crois + 34,5 préférable.

Les chaleurs de formation des deux oxydes sont à peu près doubles l'une de l'autre, comme Dulong l'avait remarqué. Mais ce rapport ne subsiste pas pour les chlorures et bromures.

2. Voici les nombres de mes expériences qui conduisent aux résultats précédents.

Bromure stanneux.

Sn Cl (1 partie + 80 parties eau renfermant KBr) à 10 degrés..................................	+ 0,40
SnBr (1 partie + une quantité d'eau équivalente renfermant KCl)................................	— 0,70

On a dès lors, système initial :

$$\mathrm{Sn} + \mathrm{Cl} + \mathrm{K} + \mathrm{Br\,gaz} + \text{eau}.$$

Sn + Br gaz = Sn Br anhydre.....	x
K + Cl + eau = KCl dissous	+ 100,8
Réaction des deux corps.........	— 0,7
	x + 100,1
Sn + Cl = Sn Cl anhydre........	+ 40,4
K + Br gaz + eau = KBr dissous.	+ 95,0
Réaction des deux corps.........	+ 0,4
	+ 135,8

L'identité du système final étant admise, quelle qu'en soit la nature réelle (oxychlorure et oxybromure, etc.), on tire de là : $x = +35,7$.

J'ai trouvé d'ailleurs, à 10 degrés :

Sn Cl + eau (1 partie + 60 parties) dégage..............	+ 0,37	à peu près le même chiffre qu'en présence de KCl.
Sn Cl, 2 HO + eau (1 partie + 20 parties)...........	— 2,53	

SnBr anhydre + eau (1 partie + 70 parties) donne d'abord lieu à une absorption de chaleur, soit — 0,82, par suite de la dissolution du sel. Mais presque aussitôt se dé-

veloppe une deuxième réaction, qui dégage de la chaleur avec formation d'un oxybromure insoluble, soit + 0,41 ; la somme des effets réunis étant une absorption, soit — 0,41.

La dissolution de SnBr dans une solution renfermant KCl donne également lieu à ces deux effets, le premier ayant absorbé — 1,09, et le second ayant dégagé + 0,28 dans une expérience : la somme — 0,81 ne diffère guère du chiffre — 0,70 trouvé plus haut. J'ai déjà fourni bien des exemples de ces réactions successives exercées dans les dissolutions.

SnCl (1 partie + 20 parties eau) mêlé avec KI ($1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}$) a donné lieu d'abord à un précipité jaune et floconneux (oxyiodure), en dégageant + 0,92; puis ce précipité s'est transformé, en produisant une certaine dose d'iodure stanneux rouge (hydrate cristallisé), et en dégageant environ + 1,12; en tout + 2,04. Cette réaction ne m'a pas paru assez nette pour être employée à calculer la chaleur de formation de l'iodure stanneux.

Bromure stannique.

$SnCl^2$ liq. (1 partie + 70 parties eau renfermant 2KBr) dégage à 10°........................	+ 14,06
$SnBr^2$ sol. (1 partie + une quantité d'eau équivalente renfermant 2KCl)....................	+ 8,40

On a dès lors, système initial :

$$Sn + Cl^2 + Br^2 + K^2 + \text{eau} :$$

$Sn + Br^2$ gaz $= SnBr^2$ sol.	x
2 (K + Cl) + eau = 2KCl dissous.....	+ 201,6
Réaction des deux corps............	+ 8,4
	x + 210
$Sn + Cl^2 = SnCl^2$ liq................	+ 63,6
2(K + Br gaz) + eau = 2KBr dissous.	+ 190,0
Réaction des deux corps.............	+ 14,1
	+ 267,7

L'identité du système final étant admise, et sans se préoccuper de sa constitution réelle, on tire de là

$$x = +57,7.$$

Ce nombre se rapporte au bromure stannique cristallisé. Pour le comparer au chlorure liquide, j'ai mesuré la chaleur de fusion du bromure stannique, composé qui fond à 25°,5.

J'ai trouvé directement, à cette température :

$$+1^{Cal},50 \quad \text{et} \quad +1,64;$$

moyenne $+1^{Cal},57$.

J'ai vérifié ce chiffre en dissolvant directement dans l'eau le bromure liquide, afin de l'amener à un état final invariable, puis en retranchant le nombre obtenu de la chaleur de dissolution du corps solide. Ce procédé a fourni : +1,45.

J'ai trouvé encore :

$SnCl^2$ + eau pure (1 partie + 50 parties) dégage à 10°,5	+14,27
$SnBr^2$ + eau (1 partie + 40 parties) dégage....	+ 8,28

nombres qui ne s'écartent guère de ceux observés avec les dissolutions de sels potassiques.

La chaleur de formation des iodures d'étain n'a pu être mesurée; mais, d'après les analogies (arsenic, phosphore, mercure, etc.) :

Sn + I gaz = SnI solide, dégagerait environ...	+27
Sn + I^2 gaz = SnI^2 solide, »	+40

3. *Conséquences chimiques.* — 1° L'oxygène doit déplacer le brome des deux bromures d'étain : car la formation de l'acide stannique, aux dépens du bromure stanneux, dégagerait (à froid) +31,9; aux dépens du bromure stan-

nique, $+9,9$. C'est ce que l'expérience confirme, avec des phénomènes correspondant à la grandeur relative de ces dégagements de chaleur. En effet, le bromure stanneux, chauffé au rouge sombre, prend feu dans l'oxygène sec, en fournissant du brome et de l'acide stannique. Le bromure stannique donne naissance à du brome libre, mais sans prendre feu.

2° L'oxygène doit déplacer l'iode des iodures d'étain. En fait, l'iodure stanneux et l'iodure stannique prennent feu dans l'oxygène, vers le rouge sombre, avec formation de vapeurs d'iode et d'acide stannique.

3° Les réactions des chlorures d'étain donnent lieu à des remarques spéciales. On sait avec quelle facilité le chlorure stanneux dissous absorbe l'oxygène; on sait aussi que ce chlorure anhydre, chauffé dans l'oxygène, fournit du bichlorure et de l'acide stannique :

$2SnCl + O^2 = SnCl^2 + SnO^2$, dégagerait (à froid .. $+50,4$.

J'ai vérifié que cette réaction a lieu vers 500 degrés, dans un tube scellé.

L'oxyde stanneux et le chlore fournissent les mêmes produits :

$$2SnO + Cl^2 = SnCl^2 + SnO^2 \text{ dégagerait.. } +62,2.$$

La formation d'un oxychlorure semble précéder toutes ces métamorphoses.

4° Sur la réaction entre le chlorure stannique et l'oxygène, les chiffres du tableau nous laissent dans le doute. En effet, les nombres 67,6 (oxyde) et 63,6 (chlorure) sont très-voisins; et ils le deviendraient davantage, si nous comparions les deux corps sous le même état, c'est-à-dire sous l'état solide : ce qui amènerait la chaleur de formation du chlorure vers 65 ou 66. Les deux nombres sont donc presque égaux. Que deviennent-ils au

rouge sombre? C'est ce que les données actuelles ne permettent pas de décider. En fait, il n'y a point de réaction, ni dans un sens, ni dans l'autre, vers le rouge sombre : le chlorure stannique et l'oxygène notamment, dirigés à travers un tube de porcelaine faiblement rougi, ne fournissent pas trace de chlore. Au rouge vif, M. R. Weber a observé que le chlore formait du chlorure stannique avec l'acide stannique : ce qui s'explique, soit parce que la chaleur de formation du chlorure l'emporte sur celle de l'oxyde, à cette température; soit plutôt parce que l'acide stannique, composé fixe, éprouve quelque dissociation, laquelle met en opposition la chaleur de formation de l'oxyde stanneux avec celle du chlorure stannique, composé volatil et éliminable, conformément à l'une des réactions citées plus haut.

QUATRIÈME PARTIE.

MÉTALLOÏDES. — PHOSPHORE ET ARSENIC.

La chaleur de formation des chlorures métalliques proprement dits, pris sous l'état anhydre, surpasse en général celle des oxydes correspondants; aussi le chlore déplace-t-il en général l'oxygène dans les oxydes métalliques salifiables. Ce dernier fait est une vérité classique [1], que les données thermiques nous permettent de prévoir et d'interpréter, comme nous l'avons montré dans la première Partie.

Au contraire, la chaleur de formation des acides formés par l'union de l'oxygène, soit avec les métalloïdes,

---

[1] Gay-Lussac et Thenard, *Recherches physico-chimiques;* voir H. Davy; voir aussi le travail publié, dans ces dernières années, par M. R. Weber (*Pogg. Ann.*, t. CXII, p. 623-626).

soit avec les métaux, surpasse le plus souvent la chaleur de formation des chlorures correspondants. Dès lors la théorie indique que l'oxygène doit déplacer le chlore dans les chlorures réputés acides qui remplissent cette condition : je prouverai, en effet, qu'il en est ainsi pour le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium.

Ces déplacements sont simples et nets, toutes les fois que la différence entre les chaleurs de formation de l'oxyde et du chlorure est considérable et que les corps primitifs ou résultants sont stables, c'est-à-dire pris au-dessous des limites de dissociation. La réaction exige pour se développer une température convenable, d'ordinaire voisine du rouge sombre.

Les relations suivantes sont encore plus nettes : les chaleurs de formation des bromures et surtout celles des iodures acides sont toujours très-inférieures à celle des oxacides correspondants. Aussi l'oxygène sec décompose-t-il au rouge naissant les bromures et les iodures acides (ceux-ci avec flamme, à cause de la petitesse relative de leur chaleur de formation), formés par le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le bore, le silicium.

C'est ici le moment de bien préciser l'ordre des phénomènes que la théorie nouvelle permet de prévoir, et l'ordre de ceux qu'elle laisse incertains : non parce qu'ils échappent à ses principes, mais à cause de notre ignorance actuelle des données qui en règlent l'application. En général, ce qui se passe au rouge blanc est au delà des limites de nos prévisions, parce que nous ne connaissons guère, pour ces températures, ni l'état de dissociation propre des composés, ni leur chaleur de formation.

Insistons sur ces deux points. Un système dissocié renfermant une portion du radical libre, celui-ci pourra s'unir avec un autre élément mis en présence. Celui des deux composés qui dégage le plus de chaleur tend à se

former de préférence, suivant la proportion où il existerait à l'état isolé et à cette température. L'autre élément prend pour son compte une fraction du radical resté libre, fraction déterminée par le coefficient de dissociation propre au deuxième composé; ce qui modifie quelque peu les conditions de l'équilibre relatif au premier. Les composés résultants pourront être manifestés par refroidissement brusque ou par entraînement dans un courant gazeux, ainsi que l'ont montré les travaux classiques de M. H. Sainte-Claire Deville [1].

En résumé, dans ces conditions, les réactions et les équilibres dépendent des coefficients de dissociation, mal connus au rouge blanc, et de la chaleur de formation des composés, qui ne l'est pas davantage, nos mesures actuelles se rapportant à la température ordinaire. A la vérité, les chaleurs spécifiques ayant été déterminées jusque vers 300 à 400 degrés, on peut calculer les chaleurs de formation des composés jusque vers le rouge sombre; mais au delà nous ignorons la loi de variation des chaleurs spécifiques. Or celles-ci croissent pour les gaz composés, observés par MM. Regnault et E. Wiedemann, avec une célérité extrême. Par suite, les chaleurs de combinaison diminuent rapidement; peut-être même deviennent-elles nulles à une température suffisante [2]; en tous cas leur grandeur relative est modifiée dans une proportion inconnue.

Je ne parlerai donc pas dans ce qui suit des réactions opérées sur des composés dissociés, ou pris à une température excessive.

---

[1] A cet ordre de phénomènes paraissent se rattacher les formations des chlorures d'aluminium et de silicium aux dépens de la silice et de l'alumine, chauffées au rouge blanc dans les expériences de M. R. Weber (*Pogg. Ann.*, t. CXII, p. 611).

[2] Voir mes observations à cet égard, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série, t. IV, p. 15.

Voici le détail de mes observations :

I. — Phosphore. — *Données thermiques* ([1]).

$\{$ $P + O^5 = PO^5$ (acide phosphorique anhydre) dégage : + 181,9 (Thomsen)
$\{$ $P + O^3 = PO^3$ anh. ; chal. inconnue, mais moindre que + 37,4 ac. hyd. (id.)

$P + Cl^5$	$= PCl^5$ dégage	+ 107,8	(Berthelot te Louguinine).
$P + Cl^3 + O^2$	$= PCl^3\ O^2$....	+ 142,6	(B. et L.)
$P + Cl^3$	$= PCl^3$ liq...	+ 75,8	(B. et L.)
$P + Br^3$ gaz	$= PBr^3$ liq...	+ 54,6	(B. et L.); Br^3 liq. + 42,6.
$P + I^3$ gaz.	$= PI^3$ crist...	+ 26,7	(B. et L.); I^3 sol.. + 10,5 ([2]).

Conséquences chimiques. — 1° L'oxygène doit déplacer le chlore dans le perchlorure de phosphore, en formant d'abord de l'oxychlorure : ce qui dégagerait à froid + 39,7 ; puis de l'acide phosphorique anhydre : ce qui dégagerait + 74,1. C'est en effet ce que l'expérience vérifie. Le perchlorure de phosphore chauffé avec l'oxygène vers 500 degrés, dans un tube de verre scellé, se change en oxychlorure, avec dégagement de chlore ; observation qui confirme une expérience antérieure de M. E. Baudrimont. Au rouge vif, Davy a obtenu l'acide phosphorique.

A la vérité, le changement du perchlorure en oxychlorure pourrait être interprété autrement. On pourrait admettre que le perchlorure se décompose à chaud en chlorure phosphoreux et chlore libre, le chlorure phosphoreux s'unissant ensuite pendant le refroidissement à l'oxygène, de préférence au chlore. Mais cette préférence est une conséquence de la même théorie. En effet, l'union du chlorure phosphoreux avec l'oxygène dégage + 66,6 ; et avec le chlore + 32,0 seulement. Ces deux réactions

---

([1]) Ces données se rapportent à une température voisine de 15 degrés, tandis que les réactions qui vont être citées ont lieu vers 500 à 600 degrés. Mais l'écart des valeurs numériques ci-dessus est trop grand pour être compensé par les inégalités produites par les différences des chaleurs de fusion, de vaporisation et des chaleurs spécifiques, l'effet de toutes ces différences réunies ne pouvant guère être évalué au delà de 6 à 8 Calories.

([2]) Nous avons trouvé : PI^3 + eau dégage + 49,6 ; avec la potasse, la chaleur dégagée varie, ainsi que la nature de la réaction, suivant la concentration.

simples ont lieu d'ailleurs dès la température ordinaire, comme on le sait depuis longtemps pour le chlore, et comme M. Brodie l'a constaté pour l'oxygène.

2° L'oxygène doit déplacer et déplace en effet le chlore dans le chlorure phosphoreux vers le rouge, avec production intermédiaire d'oxychlorure et production finale d'acide phosphorique; cette dernière réaction dégageant en tout + 106,1 (calculée à froid). Observons qu'il ne saurait être question, dans ces réactions et à cette température, de l'acide phosphoreux, lequel est changé par l'oxygène en acide phosphorique.

3° L'oxygène doit déplacer aisément le brome dans le bromure phosphoreux

$PBr^3 + O^5 = PO^5 + Br^3$ gaz, dégagerait à froid.... + 127,3.

En fait, le bromure phosphoreux, chauffé dans une atmosphère d'oxygène sec, s'enflamme, avec mise en liberté de brome, à une température qui ne semble pas fort éloignée de 200 degrés.

Le bromure phosphorique, si facilement décomposable en brome libre et bromure phosphoreux, sera changé de même par l'oxygène en acide phosphorique.

4° *A fortiori*, les iodures de phosphore doivent-ils échanger facilement leur iode contre l'oxygène

$PI^3 + O^5 = PO^5 + I^3$ (gazeux) dégagerait... + 155,9.

Avec PI^2 la chaleur dégagée sera plus grande encore.

On s'explique aisément par ces chiffres l'inflammation des iodures de phosphore dans l'oxygène.

II. — Arsenic.

1. *Données thermiques :*

{ $As + O^5$	$= AsO^5$ anhydre :	+109,7 [T.];	
{ $As + O^3$	$= AsO^3$ anhydre :	+ 77,3 [T.];	dissous +73,5
$As + Cl^3$	$= AsCl^3$ liquide :	+ 69,4 [B.];	
$As + Br^3$ gaz	$= AsBr^3$ cristall. :	+ 59,1 [B.];	Br^3 liq. +47,1
$As + I^3$ gaz	$= AsI^3$ cristall. :	+ 28,8 [B.];	I^3 solide +12,6;

Ces chiffres résultent des expériences suivantes :

2. *Expériences.* — 1° J'ai trouvé à 9 degrés :

$AsCl^3$ liq. (1 partie + 180 parties eau renfermant $5KO$), dégage.. +66,8

D'où il résulte que la transformation *théorique* :

$AsCl^3 + 3HO +$ eau $= AsO^3$ étendu $+ 3HCl$ étendu dégagerait.. +18,5

La réaction réelle donne un chiffre voisin.

2° J'ai trouvé à 9 degrés :

$AsBr^3$ cristallisé (1 partie + 90 parties eau, renfermant $5KO$), dégage.. +59,8

D'où résulte que la transformation *théorique* :

$AsBr^3 +$ eau $= AsO^3$ dissous $+ 3HBr$ dissous dégagerait : +11,5

On sait que la réaction réelle forme d'abord un oxybromure précipité.

3° J'ai trouvé, à 9 degrés :

AsI^3 cristallisé (1 partie + 90 parties eau, renfermant $8KO$), dégage.. +46,2

D'où résulte que la transformation *théorique* :

$AsI^3 +$ eau $= AsO^3$ dissous $+ 3HI$ dissous absorberait. —3,0

La réaction réelle forme un oxyiodure.

L'iodure d'arsenic, quoique bien cristallisé, a laissé, dans mon expérience, un résidu insoluble s'élevant à 8 pour 100 et constitué par de l'arsenic métallique; ce résidu a été déduit, en le regardant comme un simple mélange. La sublimation de l'iodure laissait un résidu pareil d'arsenic, corps beaucoup moins volatil que l'iodure.

3. *Conséquences chimiques.* — 1° D'après les chiffres du tableau, l'oxygène doit décomposer l'iodure d'arsenic, car

$AsI^3 + O^3 = AsO^3 + I^3$ (gaz) dégagerait à froid.. +48,5

L'iodure d'arsenic chauffé dans l'oxygène s'enflamme, avec reproduction d'iode et d'acide arsénieux.

2° De même le bromure d'arsenic doit être décomposé par l'oxygène :

$$AsBr^3 + O^3 = AsO^3 + Br^3 \text{ gaz dégagerait} \ldots \quad +18,2$$

Il suffit de faire tomber quelques gouttes de ce composé dans un matras de verre plein d'oxygène sec, et dont le fond est chauffé au rouge sombre, pour voir apparaître le brome, avec formation d'oxybromure. Le même essai, répété dans un matras à long col plein d'acide carbonique sec, ne détermine aucune décomposition du bromure d'arsenic.

3° L'oxygène doit déplacer le chlore et changer le chlorure d'arsenic en acide arsénieux, avec dégagement de chaleur : soit + 7,9 à froid, et une quantité plus forte vers 500 degrés (d'après un calcul fondé sur les chaleurs spécifiques connues et les chaleurs de vaporisation les plus probables). La formation de l'acide arsénique, si ce corps subsistait au rouge sans dissociation, ne pourrait qu'augmenter la chaleur dégagée.

En fait, le chlorure d'arsenic, vaporisé dans un courant de gaz oxygène sec, à travers un tube de porcelaine rougi, se décompose avec formation de chlore libre et d'un oxychlorure gommeux, blanc et amorphe, dérivé des acides arsénieux et arsénique. Mais la réaction est incomplète, une partie du chlorure d'arsenic traversant le tube sans être altérée. La formation de chlore libre ainsi observée est conforme à la théorie.

Cependant la réaction inverse est aussi possible; elle a été réalisée par M. R. Weber, qui en a fait une étude spéciale (*Pogg. Annalen*, t. CXII, p. 619-624). Cela résulte de la transformation directe de l'acide arsénieux et du chlore en un composé intermédiaire et dissociable, répondant à un maximum thermique : c'est un oxychlorure complexe, déjà signalé plus haut, lequel se décompose très-

14.

facilement par distillation, en développant du chlorure arsénieux et en laissant de l'acide arsénique. La réaction totale, exprimée par l'équation

$$5AsO^3 + 3Cl^2 = 3AsO^5 + 2AsCl^3$$

dégagerait (à froid) + 81,4.

L'oxychlorure est formé également avec dégagement de chaleur. Ce composé dissociable sert de pivot aux équilibres complexes qui permettent de déplacer, soit le chlore par l'oxygène, soit l'oxygène par le chlore.

Des composés analogues jouent un rôle tout pareil dans les déplacements réciproques entre les deux mêmes éléments combinés au fer, au manganèse, au cuivre, métaux avec lesquels l'oxygène et le chlore forment plusieurs composés en proportions différentes. Les effets résultent alors du concours de deux énergies : l'énergie chimique, qui détermine la réaction proprement dite, et l'énergie calorifique ou l'énergie de désagrégation, laquelle s'exerce sur quelques-uns des produits envisagés séparément, et spécialement sur le composé formé avec le plus grand dégagement thermique. De là résultent certains équilibres, accompagnés par la formation de divers composés intermédiaires, équilibres que régissent les conditions de masses relatives et d'élimination par volatilité ou insolubilité; le tout conformément aux lois de Berthollet, qui trouvent dans ce cas [1] leur pleine application. Tels sont encore les déplacements réciproques entre les acides sulfurique et chlorhydrique unis aux alcalis, déplacements réglés par la formation d'un bisulfate, c'est-à-dire par un composé formé avec le plus grand dégagement thermique, mais décomposable en partie par la chaleur ou par un dissolvant. J'ai donné ailleurs la théorie détaillée de ces effets [2], théorie ap-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 205.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 519; 5e série, t. IV, p. 68, 70, 178.

puyée sur des expériences précises et qui s'applique aux réactions, fort nombreuses en Chimie, où le maximum thermique répond à un composé dissociable, soit par l'échauffement, soit par la dissolution.

CINQUIÈME PARTIE.

MÉTALLOÏDES : SILICIUM ET BORE.

I. — Silicium.

1. *Données thermiques :*

1° $SiCl^4$ (1 partie + 140 parties eau) à 9° [acheté chez Kahlbaum] dégage................	+69,7
$SiCl^4$ (1 partie + 140 parties eau) à 9° [acheté chez Billaudot].........................	+69,1
$SiCl^4$ (1 partie + 140 parties eau) à 9° [préparé à l'*École Normale*]......................	+68,1
Moyenne...	+69,0 (B.).

La pureté du chlorure de silicium est difficile à réaliser, ce corps renfermant souvent un peu d'oxychlorure, même après qu'il a été privé de chlore libre au moyen du mercure. Sa réaction sur l'eau ne donne guère lieu qu'à de la silice dissoute, si l'on opère de façon à éviter tout échauffement notable au point de contact, ce qu'on réalise en versant le chlorure peu à peu et en agitant sans cesse.

$SiBr^4$ (1 partie + 110 parties d'eau) à 9° dégage (1) : +82,7 et +83,3
Moyenne... +83,0 (B.).

M. Friedel ayant eu l'obligeance de me donner quelques grammes d'iodure de silicium, j'ai déterminé

(1) 100 parties ont fourni à l'analyse : Br = 92,1; théorie 92,0.

la chaleur dégagée par la réaction de ce corps sur l'eau (1 partie + 300 parties) :

$SiI^4 + 4HO$ + eau $= SiO^4$ dissoute $+ 4HI$
dissous, a dégagé .... + 85,7 et + 85,8

nombre fort voisin de la chaleur développée par la réaction de l'eau sur le bromure de silicium et aussi sur les bromures et iodures d'aluminium.

On tire de ces nombres la différence entre la chaleur de formation du chlorure de silicium et de la silice dissoute, soit :

$[Si + O^4 = SiO^4$ diss.$] - [Si + Cl^4 = SiCl^4$ liq$]$. vaut. + 49,8

et la différence analogue entre les chlorure, bromure et iodure :

$[Si + Cl^4 = SiCl^4$ liq.$] - [Si + Br^4 = SiBr^4$ liq.$]$ vaut. + 37,2

soit + 9,3 pour Cl substitué à Br gazeux, et = 12,4 pour O à Cl.

De même la substitution du chlore à l'iode gazeux dégage + 99,4, soit + 24,9 pour Cl substitué à I gazeux.

Ce sont à peu près les mêmes valeurs que pour l'aluminium : Cl substitué à Br dégageant + 9,3 ; Cl substitué à I + 24,9 ; et O à Cl + 12,0 : rapprochements conformes aux grandes analogies chimiques de la silice et de l'alumine.

Si l'on admet, avec MM. Troost et Hautefeuille, que

$Si + Cl^4 = SiCl^4$ liquide, dégage .. + 157,6

on aura

$Si + O^4 = SiO^4$ dissoute .... + 207,4 (1) (B.)
$Si + Br^4$ gaz $= SiBr^4$ liquide......... + 120,4 (B.).
$Si + I^4$ gaz $= SiI^4$ solide dégage..... + 58,0.

(1) Les savants auteurs donnent, pour la formation de la silice anhydre : + 219,2, qui ne s'écarte pas beaucoup, eu égard à la différence des état et à la difficulté des expériences.

Conséquences chimiques. — 1° L'oxygène doit déplacer l'iode. En fait, d'après M. Friedel, l'iodure de silicium prend feu à l'air.

2° L'oxygène doit déplacer le brome. C'est, en effet, ce que j'ai observé, en faisant tomber quelques gouttes de bromure de silicium dans un matras de verre rempli d'oxygène et chauffé au rouge sombre.

3° L'oxygène doit déplacer le chlore. MM. Troost et Hautefeuille ont, en effet, reconnu que le chlorure de silicium et l'oxygène, dirigés à travers un tube rouge, forment divers oxychlorures plus ou moins condensés [1]. En répétant cette expérience, il est facile de constater aussi une formation notable de silice, en partie entraînée dans le courant gazeux, sous l'aspect d'une fumée blanche très-atténuée, en partie rassemblée vers l'orifice du tube de porcelaine, dans lequel elle forme une sorte d'enduit moulé, d'apparence amorphe.

II. — Bore.

Données thermiques :

1° BCl^3 liquide (1 partie + 100 parties d'eau) à 10 degrés, dégage.......................... + 65,8 (B.)

Cette expérience est fort difficile, à cause de la grande volatilité du chlorure de bore et de la violence de sa réaction sur l'eau, laquelle donne souvent lieu à des explosions. J'ai opéré dans un flacon fermé, et avec une ampoule renfermant un poids connu de chlorure de bore.

2° En évaporant ce liquide dans un courant d'air sec :

BCl^3 : chaleur de vaporisation à 10 degrés... + 4,5

En réunissant ces deux données :

BCl^3 gaz + eau, dégage.................... + 70,3

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 563.

3° En admettant la réaction

$$BCl^3 + 3HO + eau = BO^3 \text{ dissous} + 3HCl \text{ dissous},$$

on trouve que la différence entre les chaleurs de formation du chlorure de bore liquide et de l'acide borique dissous est égale à $+ 51^{Cal},4$.

D'autre part, BO^3 anhydre, récemment fondu, dissous dans une solution étendue renfermant NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$) à 13°,5, a dégagé + 13,73.

La réaction de l'acide borique dissous sur la soude dans les mêmes proportions équivalentes, et avec la même quantité d'eau, dégageant + 10,1 d'après une expérience simultanée, j'en conclus que la transformation

$$BO^3 + eau = BO^3 \text{ dissous dégage} \ldots \quad +3,6.$$

Par suite, la différence entre les chaleurs de formation de l'acide borique solide et du chlorure liquide devient + 47,8, soit + 15,9 pour chaque O substitué : un quart de plus que pour le silicium.

On pourrait craindre que l'acide borique, pris sous cette forme, ne constituât pas tout d'abord avec la soude le borate de soude ordinaire, mais donnât lieu à quelque phénomène comparable à la formation des métaphosphates au moyen de l'acide phosphorique anhydre. C'est pourquoi j'ai ajouté aussitôt à la liqueur alcaline son équivalent d'acide chlorhydrique étendu; j'ai trouvé ainsi par différence que l'acide borique était déplacé de son union avec la soude avec une absorption de — 10,1; exactement le même chiffre que dégage la formation du borate par la dissolution faite avec l'acide cristallisé, dans les mêmes conditions. Le borate dissous offre donc tout d'abord sa constitution définitive.

4° J'ai trouvé encore BBr^3 liq (1 partie + 150 parties eau) à 11 degrés, dégage = 83,76 et + 83,81; moyenne : + 83,8;

D'où résulte pour la différence entre la formation de l'acide borique dissous et du bromure liquide (Br gazeux) : 86,8 ; acide anhydre : + 83,2.

Entre le chlorure liquide et le bromure liquide (Br gazeux) : + 35,4, soit + 11,8 par équivalent de Br, un quart de plus que pour le silicium.

En admettant, avec MM. Troost et Hautefeuille, que : $B + Cl^3 = BCl^3$ gaz dégage + 104,0 ;

Je trouve pour le chlorure liquide : + 108,5 ;

$B + Br^3$ gaz $= BBr^3$ liq......	+ 73,1 (B.)
$B + O^3 = BO^3$ solide........	+ 156,3 (B.)

Conséquences chimiques. — 1° Le bromure de silicium doit échanger et échange en effet, au rouge sombre, son brome contre l'oxygène.

2° L'oxygène doit déplacer le chlore. MM. Troost et Hautefeuille ont en effet signalé la formation d'oxychlorures dans cette réaction. En la répétant, j'ai constaté qu'on obtient aussi de l'acide borique, plus facilement même que de la silice avec le chlorure de silicium.

Voici quelques rapprochements numériques entre les chaleurs de formation des chlorures, bromures, iodures.

A l'état dissous, les différences entre ces quantités sont *nécessairement* les mêmes que pour les hydracides, attendu que ceux-ci dégagent tous trois la même quantité de chaleur en s'unissant avec une même base, toutes les fois que le sel résultant demeure dissous. Il convient, en outre, d'envisager les trois éléments *sous un même état,* tel que l'état gazeux ; car il serait évidemment illusoire de comparer, comme on l'a fait quelquefois, le chlore gazeux au brome liquide, et celui-ci à l'iode solide. On obtient ainsi pour les substitutions de Cl à Br et de Br à I, d'après les nombres les plus exacts :

Hydracides gazeux : 8,5 et 14,3, Hydracides dissous : 4,8 et 15,3,

valeurs qui s'appliquent aussi aux sels dissous. Pour les *composés anhydres :*

K : 6,6 et 13,8;
Na : 7,1 et 16,5;
Ca : 9,2 et 16,5;
Zn : 5,0 et 13,0;
Cd : 4,9 et 14,2;
Pb : 5,2 et 11,0;
Cu : 3,4;
Cu^2 : 3,9 et 7,3;
Hg : 2,3 et 7,3;
Hg^2 : 4,2;
Ag : 2,7 et 7,5;
Pt : 1,5; $\frac{1}{2}$Pt : 2,5;
Sn : 4,7; $\frac{1}{2}$Sn : 3,7;
$\frac{1}{3}$As : 3,4 et 10,1;
$\frac{1}{3}$P : 7,1 et 9,3;
$\frac{2}{3}$Al : 9,4 et 15,4;
$\frac{1}{4}$Si : 9,3 et 15,4; $\frac{1}{8}$B : 11,8.

Ainsi la substitution thermique du chlore au brome gazeux varie de 11,8 à 2,3; celle du brome gazeux à l'iode gazeux varie de 16,5 à 7,3, sans changer de signe; celle de l'oxygène au chlore varie de +23,5 (P) à —26,4 (Ag). Ces nombres n'offrent aucune trace, soit d'une constante numérique commune, soit d'un rapport numérique général et simple entre la substitution du chlore au brome et celle du brome à l'iode; mais les nombres relatifs aux groupes de métaux analogues ont des valeurs voisines.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

En résumé, les réactions comparées des éléments halogènes et de l'oxygène sur les divers métaux, les déplacements réciproques entre l'iode et l'oxygène en particulier, ne dépendent ni du type, ni des formules atomiques ou autres des combinaisons. Mais elles dépendent, au con-

traire, des quantités de chaleur dégagées par la combinaison directe des métaux avec chacun des éléments antagonistes pris sous des poids équivalents : la connaissance de ces quantités de chaleur suffit pour prévoir le sens, les particularités et le renversement même des réactions.

Je rappellerai ici comment j'ai pu déjà prévoir et expliquer, par des considérations analogues :

Les déplacements réciproques entre l'eau et les hydracides, opposés aux oxydes métalliques ([1]);

Entre l'hydrogène sulfuré et les hydracides, opposés aux sulfures métalliques ([2]);

Entre l'acide cyanhydrique et les hydracides, opposés à certains cyanures métalliques ([3]);

Entre les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, opposés aux chlorures, bromures, iodures métalliques ([4]);

Entre les corps halogènes et leurs hydracides respectifs ([5]);

Entre la potasse et l'oxyde d'argent, opposés à l'acide chlorhydrique ([6]);

Entre l'acide sulfurique et les acides chlorhydrique ou azotiques, opposés dans leurs sels dissous ([7]);

Entre les acides iodhydrique et sulfhydrique, opposés à l'iode et au soufre, comme entre les acides iodhydrique et sulfureux opposés respectivement l'un à l'autre ([8]), etc.,

Tout un ensemble de résultats empiriques, que l'on exposait jusqu'ici sans les prévoir ni les interpréter, se

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 303.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 186, 194, 198, 494.

([3]) Même Recueil, 4e série, t. XXX, p. 494.

([4]) Même Recueil, 5e série, t. IV, p. 500, 506.

([5]) Même Recueil, t. VI, p. 300; t. IV, p. 59 et 506.

([6]) Même Recueil, p. 536.

([7]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 514.

([8]) Même Recueil, t. IV, p. 495, 498.

trouve ainsi relié par une théorie claire et précise. Cette théorie déduit les actions réciproques des composés entre eux, et, à l'égard des corps simples, d'après la connaissance des quantités de chaleur dégagées dans la formation de chaque composé; pourvu que l'on sache *les conditions propres d'existence de ce composé envisagé isolément,* dans l'état même de corps solide ou gazeux, anhydre, hydraté ou dissous, avec le degré de stabilité ou de dissociation qui lui est propre à chaque température, et au sein de chaque milieu, c'est-à-dire dans les circonstances exactes où il préexiste, ou bien doit se produire pendant la réaction elle-même.

SUR LE ROLE DES ACIDES AUXILIAIRES DANS L'ÉTHÉRIFICATION;

Par M. BERTHELOT.

PREMIÈRE PARTIE.

EXPÉRIENCES CHIMIQUES.

1. Il faut remonter jusqu'à Thenard, et même jusqu'à Scheele, pour trouver les premières observations relatives au rôle des acides auxiliaires dans l'éthérification. En même temps qu'ils précisaient la formation des divers éthers composés et les distinguaient nettement les uns des autres, ces savants remarquèrent que certains acides minéraux, les acides chlorhydrique et sulfurique en particulier, avaient la propriété de déterminer la combinaison immédiate de l'alcool avec les acides organiques, tels que les acides acétique, benzoïque, etc. Ces derniers acides, mis en présence de l'alcool, ne s'éthérifient pas immédiatement, mais seulement avec le concours de nombreuses distillations et de cohobations réitérées; tandis que la pré-

sence de quelques centièmes d'acide chlorhydrique ou sulfurique, ajoutés au mélange d'acide organique et d'alcool avant la distillation, suffit pour provoquer une formation abondante des éthers acétique, benzoïque et analogues : les procédés classiques de préparation de ce groupe d'éthers sont encore aujourd'hui fondés sur cette propriété.

2. Tous les chimistes ont eu occasion d'observer ces réactions singulières ; cependant la théorie en est demeurée obscure jusqu'à présent, aucune expérience précise n'ayant été faite pour en définir les circonstances. Aussi, depuis bien des années, m'étais-je préoccupé de ces questions, tant dans mes anciennes expériences sur la formation des éthers composés et des corps gras neutres (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 432, 308, etc. ; 1854) que dans les recherches sur la formation des éthers, que nous avons entreprises avec Péan de Saint-Gilles. Mais la mort de mon regretté collaborateur arrêta le travail sur ce point, après un petit nombre d'essais demeurés inédits. J'y suis revenu en 1866, puis dans ces derniers temps, et je crois avoir trouvé le nœud du problème, lequel se ramène au troisième principe de la Thermochimie, celui du travail maximum.

Mes expériences sont les unes d'ordre thermique, les autres d'ordre chimique. Je commence par ces dernières.

3. J'ai fait absorber le gaz chlorhydrique par un mélange refroidi d'acide acétique et d'alcool à équivalents égaux, de façon à constituer les trois systèmes suivants :

I. $C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 + \frac{1}{60}HCl$, soit, pour 106 grammes de mélange.......... $0^{gr},67$ HCl

II. $C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 + \frac{1}{5}HCl$ environ, soit, pour 106 grammes de mélange.. 4,77 HCl.

III. $C^4H^4O^4 + C^4H^6O + \frac{1}{2}HCl$ environ, soit, pour 106 grammes de mélange.. 11,84.

Sur un poids déterminé de chaque mélange, placé préa-

lablement dans diverses circonstances, on a dosé l'acide chlorhydrique libre séparément et la somme des deux acidités, d'où résultent les doses éthérifiées. Chaque essai était fait en double. Voici les chiffres obtenus :

CONDITIONS DE L'EXPÉRIENCE.	MÉLANGE RENFERMANT 0gr,67 H Cl. PROPORTION ÉTHÉRIFIÉE			4gr,77 H Cl. PROPORTION ÉTHÉRIFIÉE			11gr,84 H Cl. PROPORTION ÉTHÉRIFIÉE		
	Totale (1).	Acide acétique (2).	Acide chlorhydriq. (3).	Totale.	Acide acétique	Acide chlorhydriq.	Totale.	Acide acétique	Acide chlorhydriq.
A froid, aussitôt après l'absorption	9,6	9,6	0,0	58,7	58,7	0,0	72,3	72,3	0,0
A froid, après 6 heures	″	″	″	73,6	73,6	0,0	75,8	75,8	0,0
A froid, après 8 jours	68,3	68,3	0,0	73,8	73,8	0,0	76,4	76,4	Traces.
A froid, après un mois	68,5	68,5	0,0	″	″	″	76,4	76,1	1,0
A 100 degrés, après 10 heures (6 heures à froid au préalable).	67,7	67,7	Petite quantité	75,0	68,8	47,0	85,3	62,0	72,0
A 100 degrés, après 50 heures	67,4	66,2	60,0	75,1	66,4	67,0	83,7	56,2	84,5
A 200 degrés, après 12 heures (4).	65,3	63,7	89,0	58,3	47,0	87,0	59,5	42,0	95,0

(1) Estimée comme acide acétique et rapportée à 100 parties équivalentes de l'acide acétique initial.
(2) Rapportée à 100 parties de l'acide acétique initial.
(3) Rapportée à 100 parties de l'acide chlorhydrique initial.
(4) Il y a formation d'éther ordinaire, et, par conséquent, production d'une dose d'eau correspondante, dans tous les essais faits à 200 degrés. En outre, le verre est attaqué sensiblement.

Les conséquences qui résultent de ce tableau pour l'éthérification, envisagée sous le rapport de sa vitesse, de sa

limite et de la répartition relative de l'alcool entre les deux acides, sont nombreuses et intéressantes.

4. *Vitesse.* — L'acide auxiliaire détermine une accélération très-grande de l'éthérification, la limite étant atteinte au bout d'un petit nombre d'heures à la température ordinaire ; tandis qu'il faudrait des années pour arriver au même résultat sans acide chlorhydrique : cela est conforme aux notions reçues. Cependant nous apprenons de plus que la réaction n'est pas instantanée, malgré l'homogénéité parfaite du système.

On remarquera que l'accélération est d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide chlorhydrique ; ce qui s'explique comme on le verra plus loin, cet acide intervenant surtout par la formation de certains hydrates définis, et la quantité d'eau soustraite ainsi au jeu des équilibres éthérés étant d'autant plus grande que la proportion de l'hydracide susceptible de se combiner à l'eau est plus considérable.

5. *Limite.* — La limite de l'éthérification change avec la proportion chlorhydrique.

1° A froid et avec une trace d'hydracide, la limite a été trouvée 68,3, c'est-à-dire sensiblement la même qu'avec l'acide acétique seul (66 à 67). Le léger excès observé ici s'explique par un accroissement du rapport entre l'équivalent acide total et l'équivalent alcoolique.

L'hydracide lui-même ne se combine pas d'une manière sensible avec l'alcool, tant que la dose d'eau mise en liberté par l'éthérification est suffisante pour détruire complétement la tension de l'hydracide anhydre : ce qui arrive avec les mélanges renfermant $0^{gr},67$ et même 4,77 de HCl. Mais avec les mélanges plus riches en hydracides, tels que celui qui en renferme $11^{gr},84$, l'acide chlorhydrique ne trouve plus la dose d'eau nécessaire pour le changer entièrement en hydrate : il subsiste en partie à l'état anhydre et forme dès lors quelque dose d'éther chlorhydrique, la

formation de ce dernier étant d'ailleurs beaucoup plus lente que celle de l'éther acétique, d'après des essais directs. Quant à la limite de l'éthérification, elle demeure proportionnelle au titre acide, c'est-à-dire la même qu'en présence de $1\frac{1}{3}C^4H^4O^4$ pris isolément (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVIII, p. 286). Voilà se qui se produit à froid. Mais, à 100 degrés, les hydrates chlorhydriques étant dissociés, l'action se passe un peu différemment.

2° A 100 degrés, avec une trace d'acide chlorhydrique, la limite est sensiblement la même qu'à froid, et elle ne change guère avec le temps, bien que celui-ci détermine la transformation lente d'un peu d'éther acétique en éther chlorhydrique; la production de ce dernier devient possible, parce que l'hydracide cesse d'être retenu en combinaison par l'eau.

L'acide chlorhydrique s'élève-t-il à 4,77, la limite totale ne change encore que faiblement, bien que l'hydracide prenne une part de plus en plus marquée à l'éthérification; il transforme lentement jusqu'à 7 centièmes d'éther acétique en éther chlorhydrique.

Quand l'hydracide atteint 11gr,84, la limite totale s'accroît notablement, l'éther chlorhydrique se formant à la fois aux dépens de l'alcool pour une dose de 7 à 9 centièmes, et aux dépens de l'éther acétique pour une dose de 20 centièmes. Dans ces conditions, presque tout l'hydracide, que l'on peut supposer non combiné à l'eau à la fin de l'expérience, se trouve changé en éther chlorhydrique; la limite relative à cet acide paraissant plus avancée que pour les acides organiques.

3° A 200 degrés, au contraire, la limite s'abaisse par une anomalie singulière, mais observée sur les trois mélanges. L'écart est faible pour une trace d'hydracide; il s'élève à 24 centièmes pour le mélange qui en renferme 11gr,84.

Cette anomalie s'explique par la formation de l'éther ordinaire et d'une dose d'eau corrélative. J'ai constaté expressément cette formation d'éther ordinaire, dans des épreuves faites sur 200 grammes de matière. L'éther ordinaire ainsi formé à 200 degrés introduit un terme de plus dans l'équilibre d'éthérification : car ce corps est attaqué à ladite température par l'acide chlorhydrique, et peut-être même par l'acide acétique, conformément à ce que j'ai prouvé à 360 degrés. En outre, l'eau formée en même temps que l'éther ordinaire abaisse la limite d'éthérification de l'acide acétique.

6. *Influence d'un excès d'eau.* — Voici quelques essais faits en ajoutant de l'eau, de façon à réaliser le mélange $C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 + HO$; ils conduisent aux mêmes conclusions générales. Dans certains de ces essais, j'ai ajouté $1^{gr},9$ HCl, c'est-à-dire $\frac{1}{20}$ d'équivalent : la dose d'acide éthérifié à froid a été trouvée, après deux heures, 39,8 ; après six heures, 53 ; après vingt-quatre heures, 60,6, ce qui était la limite. L'acide chlorhydrique était demeuré complétement libre. Le mélange ayant été porté à 100 degrés pendant deux heures, la limite est restée sensiblement la même.

J'ai observé à peu près la même limite en opérant sur le mélange suivant :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 + HO + 2^{gr} \text{ ou } \tfrac{1}{25}SO^4H.$$

Après vingt-quatre heures à froid, la dose d'acide éthérifié était de 59,6 ; et dans le mélange porté à 100 degrés pendant deux heures de 60,6.

La limite trouvée pour

$$C^4H^6O^2 + HO + C^4H^4O^4$$

est 59,4 ; la présence de l'acide auxiliaire et accélérateur, chlorhydrique ou sulfurique, en très-petite quantité, ne change donc pas la limite, à froid ou à 100 degrés, même en présence de l'eau.

7. *Partage.* — Le partage de l'alcool entre les deux acides n'a pas lieu à froid, même au bout d'un mois, tant que la dose d'hydracide est assez faible pour que cet acide puisse former avec l'eau produite dans la réaction un hydrate défini, capable de détruire la tension de l'hydracide. C'est là un fait fondamental, toute l'éthérification se faisant alors aux dépens de l'acide acétique.

Mais, si la dose de l'hydracide surpasse cette limite (11,84 par exemple), alors on voit se manifester, même à froid, une formation lente d'éther chlorhydrique, formation qui paraît due surtout à une double décomposition entre l'hydracide et l'éther acétique.

A 100 degrés, la même réaction est bien plus manifeste, quoique lente encore, et elle se poursuit jusqu'à l'éthérification de la majeure portion de l'hydracide, tant par union directe avec l'alcool que par substitution dans l'éther acétique. Ces phénomènes ont lieu avec tous les mélanges, quelque faibles que soient les quantités relatives d'hydracide : ce qui s'explique en admettant que la température de 100 degrés dissocie les hydrates chlorhydriques définis qui existent à froid et qui entravaient l'éthérification de cet hydracide aux basses températures.

A fortiori, l'hydracide est-il éthérifié à 200 degrés, sa neutralisation devenant presque totale, et s'opérant à la fois aux dépens de l'alcool, de l'éther ordinaire et de l'éther acétique.

8. Dans ce qui précède, j'ai admis le déplacement direct de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique dans l'éther acétique à 100 et à 200 degrés. Voici des expériences concluantes sur ce point :

L'éther acétique pur [1] a été chargé d'acide chlorhy-

---

[1] Pour être rigoureusement pur, l'éther acétique doit remplir les trois conditions suivantes : 1° être neutre; 2° ne pas devenir acide (absence de l'eau) lorsqu'on en chauffe 15 à 20 grammes à 200 degrés dans un tube scellé, pendant dix heures; 3° ne pas changer le titre de 0gr,050 d'acide

drique sec, la dissolution en renfermant 15,3 centièmes, ce qui répondait aux rapports équivalents

$$HCl + 2,30\,C^4H^4(C^4H^4O^4).$$

A froid, après dix-sept jours, il ne s'était formé que des traces d'éther chlorhydrique. Cependant la réaction a lieu, même à froid, au bout d'un temps beaucoup plus long. En effet, au bout de cinq semaines, 12,4 centièmes de l'hydracide sont changés en éther chlorhydrique, et le terme de la réaction n'est pas atteint.

A 100 degrés, après douze heures de réaction en tube scellé, 26 centièmes de HCl ont été changés en éther chlorhydrique, avec mise à nu d'une dose équivalente d'acide acétique. Au bout de cinquante heures, à 100 degrés, les $\frac{5}{6}$ de HCl étaient changés en éther chlorhydrique.

A 200 degrés, après douze heures, le titre acide total était demeuré identique; mais 98,8 centièmes de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire la presque totalité, se trouvaient changés en éther chlorhydrique, conformément à l'équation

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + HCl = C^4H^4(HCl) + C^4H^4O^4.$$

L'acide chlorhydrique, soit à 100 degrés, soit à 200 degrés, déplace donc complétement, ou à peu près, l'acide acétique dans l'éther acétique pur, c'est-à-dire suivant une condition d'après laquelle l'hydracide ne peut contracter combinaison ni avec l'eau ni avec l'alcool.

9. Il en serait autrement si l'eau se trouvait en présence, surtout à froid, comme dans la réaction de deux acides sur l'alcool, condition étudiée précédemment, et dans laquelle l'acide acétique forme un éther et l'acide chlorhydrique un hydrate.

---

acétique pur, chauffé avec le même poids d'éther acétique à 200 degrés (absence de l'alcool).

Il en est également autrement si l'alcool en excès intervient dans une réaction d'où l'eau est rigoureusement exclue : ce qu'il est facile de réaliser en traitant à froid l'alcool absolu en grand excès par le chlorure acétique. Dans cette condition, il se forme uniquement de l'éther acétique et un chlorhydrate d'alcool ; la totalité de l'acide acétique demeurant éthérifiée par l'alcool, et l'acide chlorhydrique ne formant pas la plus légère trace d'éther chlorhydrique (du moins au bout de quelques heures). C'est ce que j'ai constaté par des dosages rigoureux.

Telles sont les réactions véritables qui interviennent dans l'éthérification provoquée par l'auxiliaire d'un hydracide. Il s'agit maintenant de mesurer les travaux moléculaires accomplis dans ces réactions, et d'en déduire l'explication des phénomènes.

DEUXIÈME PARTIE.

ESSAIS THERMIQUES.

I. J'ai défini par des expériences chimiques les conditions de la formation de l'éther acétique, envisagé comme type des éthers d'acides organiques, avec le concours auxiliaire de l'acide chlorhydrique. Ces expériences ont mis en lumière l'influence de l'eau et des combinaisons qu'elle contracte avec l'hydracide : pour pousser plus avant la discussion du phénomène, il est donc nécessaire d'envisager non-seulement les éthers, mais aussi tous les autres produits de l'action réciproque des six corps mis en présence, c'est-à-dire de l'alcool, de l'eau, des acides et des éthers chlorhydrique et acétique.

II. Composés chlorhydriques. — 1° *Hydrates.* — J'ai étudié naguère les composés suivants :

L'hydrate cristallisable, $HCl + 2H^2O^2$, dont la forma-

tion à l'état liquide dégage : $+11^{Cal},6$, et dans lequel l'hydracide conserve, même à froid, une tension considérable;

L'hydrate liquide, $HCl + 6,5H^2O^2$, dont la production dégage $+14,0$, et dans lequel l'hydracide a perdu toute tension appréciable à la température ordinaire.

Avec un excès d'eau, vers 18 degrés, l'hydracide dégage $+17^{Cal},4$.

2° *Alcoolates.* — L'alcool dissout jusqu'à 330 volumes de gaz chlorhydrique, en formant un composé voisin de la formule $HCl + C^6H^6O^2$ (1,14 et 1,17 $C^4H^6O^2$ à 13 degrés, dans deux essais). Ce composé est comparable aux combinaisons cristallisées de dulcite et d'hydracide étudiées par M. G. Bouchardat. Cependant l'acide chlorhydrique demeure entièrement séparable de cette liqueur pendant plusieurs heures, par une addition d'eau et d'azotate d'argent, comme le prouvent les dosages numériques.

Cet alcoolate, étant distillé, dégage d'abord du gaz chlorhydrique. Vers 83 degrés, il passe un liquide voisin de $HCl + 3,2C^4H^6O^2$. Mais cette composition n'est pas absolument fixe, sans doute en raison de la formation graduelle de l'éther chlorhydrique et de l'eau.

En évaporant, d'autre part, à 12 degrés, dans un courant d'air, deux mélanges renfermant l'un $HCl + 1,2C^4H^6O^2$, l'autre $HCl + 4,5C^4H^6O^2$, on parvient à une composition presque identique : soit $HCl + 3,1C^4H^6O^2$ dans le premier cas; $HCl + 3,3C^4H^6O^2$ dans le second. On pourrait donc admettre un alcoolate tel que $HCl + 3C^4H^6O^2$, analogue à l'hydrate saturé $HCl + 3H^2O^2$.

La réaction du gaz chlorhydrique sur l'alcool dégage :

			Cal
$HCl +$	1,15 $C^4H^6O^2$	vers 12 degrés......	$+10,8$
$HCl +$	1,59 $C^4H^6O^2$	»	$+11,5$
$HCl +$	300 $C^4H^6O^2$	»	$+17,35$

D'où l'on conclut, par interpolation,

$$HCl + C^4H^6O^2 : +10,6; \quad HCl + 3C^4H^6O^2 : +13,8.$$

Ces chiffres sont voisins de ceux qui répondent à la formation des hydrates; ce qui montre que les deux ordres de composés sont comparables.

3° *Chlorhydrate d'acide acétique.* — Ce composé, saturé à 13 degrés, répond à $HCl + 5,8C^4H^4O^4$; mais il perd tout son hydracide, soit par distillation, soit par évaporation à froid dans un courant d'air sec.

Voici la chaleur dégagée dans sa formation :

				Cal
HCl gaz +	5,8	$C^4H^4O^4$ à 13 degrés, dégage	...	+6,22
HCl » +	41	$C^4H^4O^4$ » »	...	+7,10
HCl » +	200	$C^4H^4O^4$ à 16 » »	...	+7,09

valeurs qui n'atteignent pas la moitié de celles obtenues avec l'eau ou l'alcool : ce qui prouve qu'il ne se forme pas des composés du même ordre.

En effet, la moindre trace d'eau, préexistante ou introduite dans l'acide acétique, fixe l'acide chlorhydrique; lequel cesse alors de pouvoir être éliminé à froid par un courant d'air sec, ou à chaud par simple ébullition : ce qui prouve que l'eau enlève l'acide chlorhydrique à l'acide acétique.

On voit, en même temps, que la transformation de l'acide chlorhydrique dissous dans l'acide acétique en chlorure acétique exigerait une absorption de

$$-5,5 - 7,1 = -12^{Cal},6;$$

ce résultat explique pourquoi cette formation n'a pas lieu; mais, au contraire, la réaction inverse, laquelle dégage

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl \text{ gaz} : +5,5.$$

Pour que la formation du chlorure acétique devînt pos-

sible avec le gaz chlorhydrique, il serait nécessaire de faire intervenir un nouveau corps capable de s'unir avec l'eau, en dégageant une quantité de chaleur supérieure à $+5^{Cal},5$. Tel est l'acide phosphorique anhydre, ou tout corps analogue.

Non-seulement le chlorure acétique ne se forme point directement, mais l'alcool ne saurait fournir ce complément d'énergie de 5,5; comme il serait nécessaire dans une théorie récemment proposée pour expliquer l'action éthérifiante de l'acide chlorhydrique par la formation préalable du chlorure acétique, composé que l'alcool détruirait ensuite avec production d'éther acétique. Or l'union de l'alcool avec l'eau, H^2O^2, à la température ordinaire, dégage seulement $+0,28$ (Dupré et Page), en présence d'un grand excès d'alcool; et $+2,6$ (d'après mes essais), en présence d'un grand excès d'eau.

Ainsi le chlorure acétique ne peut se former, ni en présence de l'eau, ni en présence de l'alcool; il est d'ailleurs incompatible avec ce dernier corps, qui le détruit en totalité et *instantanément*, en dégageant $+19,3$, comme le prouvent mes expériences thermométriques. Il ne joue donc aucun rôle dans l'éthérification de l'acide acétique provoquée par l'acide chlorhydrique.

4° *Chlorhydrate d'éther acétique.* — Ce composé, saturé à 12 degrés, répond à $HCl + 1,36\,C^4H^4(C^4H^4O^4)$; il serait sans doute formé à équivalents égaux, à basse température : il est moins stable que les hydrates et alcoolates. Distillé, il perd presque tout son hydracide avant 70 degrés, non sans fournir un peu d'éther chlorhydrique et d'acide acétique. Évaporé à 12 degrés dans un courant d'air sec, il perd l'acide en plus grande proportion que l'éther, de façon à fournir, après deux heures,

$$HCl + 6,1\,C^4H^4(C^4H^4O^4);$$

après six heures,

$$HCl + 12 C^4H^4(C^4H^4O^4),$$

composition qui ne varie plus guère.

Voici la chaleur dégagée dans la formation de ces composés :

	Cal
$HCl + 1,36 C^4H^4(C^4H^4O^4)$ saturé vers 12° dégage.	+ 8,82
$HCl + 2,64$	+ 9,82
$HCl + 11,84$	+ 11,84

Ces valeurs sont intermédiaires entre la chaleur dégagée par la combinaison acétique et les chaleurs dégagées par la formation des alcoolates et hydrates, quoique fort inférieure à ces dernières.

Le chlorhydrate d'éther acétique se change rapidement à 200 degrés, plus lentement à 100 degrés, plus lentement encore à froid, en éther chlorhydrique et acide acétique. Cette réaction, que j'ai décrite plus haut, s'oppose à ce qu'on l'envisage comme jouant le rôle d'intermédiaire dans l'éthérification de l'acide acétique, accélérée par l'acide chlorhydrique. Son rôle dans l'éthérification ne pourrait être qu'inverse.

Ce composé, d'ailleurs, paraît être détruit immédiatement par l'addition de l'eau ou de l'alcool, ainsi qu'en témoignent les mesures thermiques. En effet, la présence d'une petite quantité d'alcool dans l'éther acétique élève la chaleur dégagée par les premières proportions d'hydracide jusqu'à + 16,6; chiffre voisin de + 17,3 observé avec l'alcool pur : ce qui montre que ce dernier s'empare de l'hydracide, de préférence à l'éther acétique.

5° L'acide chlorhydrique ne se dissout qu'en proportion minime dans l'éther chlorhydrique, à peine quelques volumes.

III. Composés acétiques. — Les combinaisons de l'acide

acétique avec l'eau, l'alcool et les éthers, sont peu stables et dégagent peu de chaleur.

$C^4H^4O^4 + H^2O^2$ absorbe			$-0,15$ (Favre et Quaillard)
$C^4H^4O^4$ + grande quantité d'eau, dégage à 7°			$+0,40$ (Berth. et Louguin.)
$C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2$	»	vers 12°	$-0,06$ environ
$2C^4H^4O^4 + C^4H^4(C^4H^4O^4)$	»	à 13°	$+0,26$
$1,27C^4H^4O^4 + C^4H^4(HCl)$	»	à 13°	$+0,02$

IV. Hydrates. — L'alcool et les éthers dégagent, quand ils se dissolvent dans une grande proportion d'eau, des quantités de chaleur très-sensibles; mais les composés ainsi formés offrent peu de stabilité. Voici les chiffres obtenus :

Alcool..........	$C^4H^6O^2$: $+ 2^{Cal},6$ à 12°;
Éther acétique...	$C^4H^4(C^4H^4O^4) + 3,1$ à 16°.

Pour l'éther chlorhydrique et l'eau, on peut admettre un nombre du même ordre de grandeur que pour le chloroforme, tel que $+ 2,2$.

La formation de ces hydrates mérite d'être remarquée, comme susceptible de fournir l'énergie nécessaire à la production directe des éthers composés, laquelle a lieu, d'après mes mesures, avec absorption de chaleur ($-2,0$ pour l'éther acétique). Mais les composés de cet ordre étant en partie dissociés, on conçoit que les deux réactions inverses puissent se développer, suivant les proportions relatives, en donnant lieu par leur conflit aux équilibres d'éthérification.

V. — *Composés divers : Alcool et éthers acétique, chlorhydrique, etc.*

$C^4H^6O^2 + 0,59C^4H^4(C^4H^4O^4)$ à 12°....	$-0,09$	environ
$1,7C^4H^6O^2 + C^4H^4(C^4H^4O^4)$..........	$-0,15$	environ
$1,23C^4H^6O^2 + C^4H^4(HCl)$ à 12°......	$-0,2$	»
$C^4H^4(HCl) + 0,93C^4H^4(C^4H^4O^4)$ à 11°,5	$-0,08$	»

VI. Conclusions. — Ces résultats étant connus, mettons en présence d'un excès d'alcool les deux acides acétique et

chlorhydrique, pris, pour simplifier, à équivalents égaux : deux réactions sont possibles.

1° La formation de l'éther acétique donne lieu aux effets suivants :

$C^4H^6O^2$ liq. + $C^4H^4O^4$ liq. = $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liq. + H^2O^2 liq. absorbe.	— 2,0	
La dissolution de l'éther acétique dans l'excès d'alcool...........................	— 0,1	+15,0
Celle de l'eau dans l'excès d'alcool..........	+ 0,3	
Enfin la dissolution de HCl gaz dans l'excès d'alcool...........................	+17,4	

2° La formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique :

$C^4H^6O^2$ liq. + HCl gaz = C^4H^5Cl liq. + H^2O^2 liq. dégage.	+ 6,0 environ	
La dissolution de l'éther chlorhydrique dans l'excès d'alcool	— 0,3 »	+ 5,9
Celle de l'eau dans l'excès d'alcool...	+ 0,3 »	
Enfin celle de $C^4H^4O^4$ liquide dans l'excès d'alcool.................	— 0,1 »	

La première réaction dégagerait donc + 11,7 de plus que la seconde, l'excès étant dû principalement à la production du chlorhydrate d'alcool. C'est en effet la première réaction, c'est-à-dire la formation de l'éther acétique, qui s'accomplit, sans donner lieu à aucun partage.

De même, l'eau étant complétement exclue, comme il arrive dans la réaction du chlorure acétique sur un excès d'alcool, il se forme de l'éther acétique et un alcoolate, avec dégagement de + 19,3 ; tandis que la production de l'éther chlorhydrique dégagerait + 7,1.

La première réaction dégage donc en plus + 12,2 ; elle se produit d'une manière exclusive.

Au lieu d'un excès d'alcool, soit un excès d'eau :

1° La formation d'un équivalent d'éther acétique	— 2,0	+18,5
La dissolution de l'éther acétique dans l'eau	+ 3,1	
Celle de HCl gazeux dans l'eau	+17,4	
2° La formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique	+6,0 environ	+ 8,4
La dissolution dans l'eau évaluée à	+2,0 »	
Celle de $C^4H^4O^4$ liq. dans l'eau	+0,4 »	

La première réaction dégage +10,1 de plus que la seconde, l'excès étant dû surtout à la production de l'hydrate chlorhydrique ; elle devra donc s'accomplir, du moins jusqu'à la limite fixée par les rapports entre l'alcool et l'eau dans la liqueur.

C'est aussi en raison de cette circonstance que le chlorure benzoïque, ajouté à de l'eau renfermant un millième d'alcool, le transforme en éther benzoïque et non en éther chlorhydrique.

Ce sont là les cas extrêmes ; pour les cas intermédiaires, on aurait des résultats analogues.

Voilà ce qui arrive à froid. Mais à 100 degrés, et surtout à 200 degrés, les chlorhydrates d'eau et d'alcool n'interviennent plus que faiblement, ou même pas du tout, à cause de leur dissociation : ce qui explique la formation prépondérante et inverse de l'éther chlorhydrique.

VII. Il reste encore à expliquer l'accélération de la réaction produite à froid par l'acide auxiliaire. Cela est plus obscur, mais paraît cependant rentrer dans une remarque applicable à bien d'autres phénomènes :

Étant donnée une réaction lente par elle-même, si l'on détermine cette réaction à l'aide d'un mécanisme auxiliaire développant par lui-même une grande quantité de chaleur, la réaction sera accélérée. Les choses se passent comme si l'on avait élevé la température du système : peut-être cette

élévation a-t-elle lieu réellement au contact des molécules réagissantes, mais sans devenir sensible, parce qu'elle se dissipe à mesure, par rayonnement ou autrement.

Citons un exemple analogue, tiré de l'histoire des éthers : la formation de l'éther acétique par la réaction directe de ses composants est fort lente ; tandis que celle de l'éther azotique s'opère presque instantanément à froid, en opérant avec les précautions que j'ai décrites ailleurs (*voir* ce *Recueil,* 5e série, t. IX, p. 324) pour éviter toute action secondaire. Or, avec l'alcool et l'acide acétique purs, l'énergie mise en jeu répond à $-2^{\text{Cal}},0$; mais, avec l'acide azotique et l'alcool purs, il y a dégagement de $+6,2$. L'écart entre ces deux nombres, soit $+8,2$, mesure la différence d'énergie des deux acides purs opposés à l'alcool, et l'on voit qu'il répond en fait à des vitesses extrêmement différentes, dans deux réactions représentées par des formules pareilles.

VIII. L'explication que je viens de donner du rôle auxiliaire de l'acide chlorhydrique dans l'éthérification s'applique également à tout acide capable de dégager une grande quantité de chaleur, en formant soit des hydrates, soit des alcoolates, composés dont la formation est en général parallèle à celle des hydrates. Elle s'applique dès lors au rôle auxiliaire bien connu de l'acide sulfurique dans l'éthérification.

Tel doit être encore l'acide azotique : ce que j'ai trouvé conforme à l'expérience, en distillant un mélange d'alcool et d'acide acétique, ce dernier étant préalablement additionné de quelques centièmes d'acide azotique pur. L'éther acétique se forme en abondance, sans action oxydante bien marquée avant la fin de l'opération. De même un mélange d'acide acétique et d'alcool, à équivalents égaux, additionné d'un dixième d'éther azotique, d'un centième d'urée, et chauffé à 100 degrés pendant une heure, s'éthérifie aux deux tiers.

IX. Le même genre d'explications montre pourquoi un mélange des deux acides sulfurique et azotique forme des dérivés nitrés et non des dérivés sulfuriques. Soit, par exemple, l'acide benzinosulfurique

$$C^{12}H^6 + 2SO^4H = C^{12}H^6S^2O^6 + H^2O^2 \text{ dégage.. } + 14,4 + \alpha \text{ (1)}$$

et la nitrobenzine

$$C^{12}H^6 + AzO^6H = C^{12}H^5AzO^4 + H^2O^2 \ldots \quad + 36,6.$$

L'écart $+ 22,2 - \alpha$ est énorme et ne saurait être compensé, soit par la différence des chaleurs dégagées par l'union de H^2O^2 avec l'excès d'acide nitrosulfurique, dans les deux expériences; soit par la différence des chaleurs de dissolution respectives de la nitrobenzine et de l'acide benzinosulfurique, au sein de la même liqueur. La nécessité de la formation du dérivé nitré, de préférence au dérivé sulfurique, est donc une conséquence des principes généraux de la Thermochimie.

Il en est de même de l'excès d'énergie manifesté par les acides minéraux ordinaires, comparés aux acides organiques; énergie en vertu de laquelle les premiers donnent si souvent lieu à des réactions directes, dont les seconds ne sont pas susceptibles, ou qu'ils manifestent avec plus de lenteur et de difficulté.

---

(1) α représente la chaleur de dissolution de l'acide benzinosulfurique dans l'eau, quantité qui ne saurait surpasser quelques Calories.

INFLUENCE DES CHLORURES MÉTALLIQUES SUR L'ÉTHÉRIFICATION;

Par M. BERTHELOT.

---

1. J'ai fait quelques expériences, afin de rechercher si l'union de l'alcool avec les acides, tels que l'acide acétique en particulier, était modifiée par la présence des chlorures métalliques, soit dans sa vitesse, soit même dans sa limite.

2. Voici comment j'ai opéré : J'ai mêlé 100 parties en poids d'alcool absolu du commerce, avec 62,5 parties d'acide acétique, c'est-à-dire sensiblement $C^4H^4O^4 + 2C^4H^6O^2$ (plus la petite quantité d'eau renfermée dans l'alcool commercial). J'ai introduit ce mélange dans un flacon à l'émeri, et j'y ai placé 5 grammes d'un chlorure métallique anhydre, tel que le chlorure de sodium réduit en poudre très-fine ; de même avec le chlorure de potassium, avec le chlorure de baryum, le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium ont été introduits en gros morceaux. J'ai également mis en œuvre les hydrates cristallisés de certains chlorures, tels que ceux de baryum, de strontium, de calcium, avec cette différence, que j'employais 10 grammes d'un tel hydrate.

Les flacons renfermant les chlorures insolubles étaient agités fréquemment. De temps en temps, on déterminait le titre acide de la liqueur avec l'eau de baryte, opération fort rigoureuse pour les chlorures alcalins et terreux. Quant aux chlorures de zinc et d'aluminium, on a procédé par différence, c'est-à-dire en déterminant au début le titre acide de la solution alcoolique du chlorure, sans addition d'acide acétique, et en déduisant ce titre du chiffre total : ce procédé est assez imparfait; mais il donne des résultats comparatifs.

Le tableau suivant renferme les résultats obtenus, rap-

portés à 100 parties d'acide acétique primitif. On a commencé le 4 juin 1878.

La limite relative au mélange exempt de chlorure

$$2C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4$$

est : 85,8.

Éthérification sous l'influence des chlorures métalliques.

	POIDS D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ					
	au moment du mélange.	après 6 heures.	après 24 heures.	après 8 jours.	après 1 mois.	après 2 mois.
NaCl	0	»	2,0	13,7	32,2	47,3
KCl	0	»	2,3	15,1	33,3	46,4
KBr	0	0,5	3,5	19,0	37,9	52,2
KI	0	»	3,5	23,9	(1)	»
BaCl	0	1,7	4,6	19,3	38,8	52,4
BaCl + 2HO	0	»	6,6	20,6	35,9	53,7
SrCl (2)	0	6,8	19,0	43,5	54,2	70,6
SrCl + 6HO (2)	0	4,5	13,4	39,5	58,1	69,5
CaCl	0	4,2	10,2	33,2	55,3	64,7
CaCl + 6HO	0	6,3	20,5	49,7	69,4	77,6
MgCl	0	11,3	22,7	38,0	53,8	63,6
ZnCl (2)	0	0,8	4,2	26,5	51,2	»
CuCl (2)	0	5,3	16,9	54,8	77,0	77,0
Al^2Cl^3 (2)	0	48,3	64,5	74,2	73,3	»

Sans discuter en détail chacun des résultats de ce tableau, on peut cependant en dégager cette conclusion générale : que la présence des chlorures, en petite quantité, accélère l'éthérification, l'accélération étant d'autant plus marquée, que le chlorure est plus facilement décomposable, soit par l'eau, avec formation d'acide chlorhydrique

(1) Il y a mise en liberté d'iode, ce qui rend les dosages impossibles.
(2) Dosages peu exacts.

et d'oxychlorure, soit par l'acide acétique, avec production d'acide chlorhydrique et d'acétate acide.

L'accélération semble donc corrélative de la dose d'hydracide mise en liberté. La limite d'éthérification elle-même ne semble pas modifiée sensiblement, pas plus qu'elle ne l'est, du reste, par la présence de petites doses d'hydracide. Remarquons encore que le chlorure de baryum vient se ranger à côté des chlorures de potassium et de sodium au point de vue de sa stabilité, en présence de l'alcool mêlé d'acide acétique; tandis que les chlorures de strontium et de calcium s'en écartent pour se rapprocher des chlorures de magnésium et de cuivre.

SUR LES MÉLANGES EXPLOSIFS FORMÉS D'AIR ET DE POUSSIÈRES COMBUSTIBLES;

Par M. BERTHELOT.

On connaît les observations faites dans les mines de houille, d'après lesquelles les poussières de charbon soulevées et embrasées, soit par un coup de mine, soit par la combustion d'une petite quantité de grisou, ont souvent servi à propager l'inflammation de l'air jusqu'à de très-grandes distances, en brûlant les ouvriers et en produisant de terribles accidents (1). Ces effets se développent surtout quand l'atmosphère contient déjà quelques traces de grisou, la poussière combustible faisant l'effet de la dose complé-

(1) Voir le Rapport de M. Haton de la Goupillière à la Commission d'Études des moyens propres à prévenir les explosions de grisou; 1878, chez Dunod.

Voir aussi le Mémoire de M. L. Dombre sur le grisou, p. 31 (Lille, 1878), et les observations de Faraday, de M. du Souich, de M. Verpilleux, de M. Burat, et d'autres ingénieurs des mines sur le même sujet.

mentaire qui rend le mélange explosif : M. Galloway a fait, à cet égard, des expériences directes et très-instructives. Mais la présence de cette trace de gaz combustible n'est pas indispensable, comme le prouvent les observations de M. Dombre, à Aniche, et les explosions des moulins à farine, explosions dont on connaît plusieurs cas et dont M. Lawrence Smith a cité récemment un exemple remarquable (*voir* ce Recueil, 5e série, t. XIV, p. 144.) La poudre de charbon très-divisée, ou la farine, mêlée en certaine proportion, à l'air, constitue un véritable mélange explosif, auquel un accident quelconque peut mettre le feu. Il y a une dizaine d'années, un sac d'amidon, renversé par accident en haut d'un escalier au bas duquel se trouvait un bec de gaz, a suffi pour produire une véritable explosion ([1]).

Ces effets peuvent d'ailleurs être réalisés expérimentalement, comme le montrent diverses machines motrices, sur lesquelles Berthollet et Carnot faisaient des rapports au commencement de ce siècle.

La théorie en est facile à concevoir, si l'on réfléchit qu'un mélange intime d'air et d'une poussière très-ténue peut être assimilé à un mélange d'air et de gaz combustibles. Chaque grain de poussière enflammé s'entoure aussitôt d'une atmosphère en ignition, qui communique le feu aux grains voisins ; si les grains sont assez rapprochés, le phénomène peut être assez rapide pour que toute une masse gazeuse éprouve ces effets de dilatation brusque, qui caractérisent l'explosion du gaz. On conçoit d'ailleurs que ces effets exigent des conditions toutes spéciales de mélange pour être réalisés, aussi bien qu'avec les systèmes gazeux proprement dits, et avec cette circonstance de plus que le mélange poussiéreux ne subsiste qu'un moment, à cause de l'action de la pesanteur.

([1]) *Journal de Pharm.*, 4e série, t. X, p. 61.

Pour préciser davantage, on peut remarquer que 100 mètres cubes d'air renferment près de 30 kilogrammes d'oxygène, capables de brûler complétement 11 kilogrammes de poudre de charbon, ou 27 kilogrammes de poudre d'amidon. Il est clair qu'il faut des conditions toutes particulières de division de la poussière et de mouvement des gaz, pour réaliser un mélange homogène et explosif, suivant de telles proportions. La quantité minima de poussière ne doit pas pouvoir descendre beaucoup au-dessous. Mais la quantité maxima est presque sans limite, à cause du caractère superficiel de la combustion, contrairement à ce qui arrive pour le grisou : ce sont de telles proportions, excédant le pouvoir comburant de l'air mêlé à la poussière, qui exposent à ces retours de flamme si dangereux et signalés par les ingénieurs. Alors même que l'homogénéité du mélange est incomplète, ou la dose des poussières insuffisante pour produire une détonation, les poussières n'en demeurent pas moins capables de propager l'incendie.

SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES ET LA CHALEUR DE FUSION DU GALLIUM;

PAR M. BERTHELOT.

1. M. Lecoq de Boisbaudran ayant eu l'obligeance de mettre à ma disposition un lingot de gallium pesant 34 grammes, j'en ai déterminé la chaleur spécifique, sous les deux états liquide et solide, et la chaleur de fusion. J'ai procédé par mes méthodes ordinaires, et à l'aide de mon calorimètre à eau. On sait que le gallium fond à $+30^{\circ}$, mais qu'il peut être maintenu liquide, à l'état de surfusion, usqu'au voisinage de zéro.

2. Deux essais exécutés, l'un entre 119 et 13 degrés,

l'autre entre 106 degrés et 12°,5, ont donné, comme valeur de la chaleur spécifique du gallium liquide : 0,0802.

3. La chaleur spécifique du gallium solide, entre 23 et 12 degrés, a été trouvée égale à 0,079.

Cette quantité ne doit pas être mesurée trop près du point de fusion. Deux essais faits entre 28 et 13 degrés, en ayant grand soin de ne pas chauffer le métal au-dessus de 28 degrés, afin de ne pas le fondre, ont donné les valeurs anormales 0,275 et 0,352 ; mais, en même temps, j'ai reconnu que les fragments de métal s'étaient soudés par places, sous l'influence d'un ramollissement partiel : ces chiffres comprennent donc une partie de la chaleur de fusion.

4. La chaleur de fusion du gallium peut être déterminée facilement : en introduisant quelques cristaux dans le gallium surfondu, le métal cristallise rapidement et en totalité. A 13 degrés, j'ai trouvé ainsi : + 19,14 et + 19,08 : moyenne, + 19,11 pour l'unité de poids.

Ce nombre demeure sensiblement le même pour toute température comprise entre 30 degrés et zéro, à cause de la presque identité des chaleurs spécifiques liquide et solide.

Rapporté au poids atomique 69,9, il devient : $1^{\text{Cal}},33$.

5. On remarquera la presque identité des deux chaleurs spécifiques du gallium, prises au voisinage de la même température. Le mercure offre la même particularité, sa chaleur spécifique, d'après Regnault, étant :

0,0319, entre — 40° et — 78°;

0,0333, entre zéro et 100 degrés.

Il en est de même des autres métaux. Ainsi la chaleur spécifique du plomb fondu entre 350 et 400 degrés, d'après Person, soit 0,040, surpasse seulement d'un cinquième celle du même métal solide à la température ordinaire, soit 0,032 ;

De même l'étain (0,056 à froid; 0,063 vers 300 degrés).

De même le bismuth (0,031 à froid, 0,036 vers 320 degrés) : faibles écarts attribuables en grande partie à la di-

versité des températures ; attendu que les chaleurs spécifiques vont croissant avec la température. On peut admettre que les chaleurs spécifiques solide et liquide de tous ces métaux, si elles étaient prises à la même température, auraient des valeurs très-voisines.

6. Le poids atomique du gallium, déterminé récemment par M. Lecoq de Boisbaudran, étant 69,9, sa chaleur spécifique atomique est égale, dans l'état liquide, à 5,59 ; dans l'état solide, à 5,52.

Ce produit est le même que pour l'aluminium, soit 5,53 (Kopp) ; et pour le glucinium, d'après la nouvelle mesure de MM. Nillson et Pettersson, soit 5,64.

On peut en rapprocher les métaux analogues, tels que le zinc : 6,08 (Kopp), et le magnésium : 5,88 (Kopp).

Le manganèse (6,69), si analogue à ces derniers métaux, et le silicium cristallisé (4,62), dont les oxyde et chlorure rappellent, au contraire, l'aluminium, donnent des produits qui s'écartent davantage, et en sens contraire, quoique de quantités à peu près égales par rapport à la chaleur spécifique atomique de l'aluminium : l'écart total s'élève ici à près de 50 pour 100.

Je ne reviendrai pas ici sur ce que j'ai eu occasion de dire à cet égard, relativement aux limites d'incertitude théorique et pratique de la loi de Dulong et Petit, dans ses applications aux éléments *solides*. (Voir *Comptes rendus,* t. LXXXIV, p. 1261 et 1276.) En réalité, cette loi n'offre une signification précise et incontestable que pour les gaz simples, seuls corps pour lesquels il soit permis d'admettre qu'une même élévation de température répond à un même accroissement de force vive sous le même volume.

RECHERCHES SUR L'ANTHRAFLAVONE ET L'ACIDE ANTHRAXANTHIQUE;

Par M. A. ROSENSTIEHL.

Dans le courant de mes recherches sur les matières colorantes de la garance, j'ai dû, à plusieurs reprises, diriger mon attention sur des corps artificiels offrant avec elles des analogies frappantes.

Il était intéressant, en effet, de constater s'il y avait identité ou isomérie entre ces produits.

C'est ainsi que je fus conduit à examiner l'anthraflavone. N'ayant été entrepris qu'incidemment, ce travail a subi de longues interruptions.

D'autres chimistes ont été conduits par leurs recherches à toucher à ce sujet; je dus, par des notes préalables, indiquer l'état de mes propres observations, afin de me réserver la possibilité d'achever mon travail et d'en faire un tout complet.

Forcé de renoncer à continuer mes recherches pour un temps indéterminé, je me vois dans la nécessité de les publier dans l'état où elles se trouvent et malgré les lacunes qu'elles présentent.

Il n'en ressortira pas moins la démonstration de quelques points intéressants, relatifs à l'histoire des anthraquinones isomères.

En 1872, j'ai réussi à transformer la purpuroxanthine en purpurine, en la chauffant en solution alcaline à 135 degrés C. (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLIV, p. 447; pli cacheté du 14 février 1872, ouvert le 26 juin 1874). Cette réaction a été le premier exemple de la production artificielle de cette matière colorante; mais je ne saurais lui attribuer la valeur d'une synthèse, car la purpuroxanthine dont je m'étais servi avait été elle-même

préparée en réduisant la purpurine par le procédé découvert par M. Schützenberger.

La purpuroxanthine était alors le seul isomère connu de l'alizarine (1872); aussitôt que l'anthraflavone fut découverte (1873), je lui appliquai la même méthode d'oxydation, et j'obtins en effet des matières colorantes ressemblant à la purpurine.

Le résultat de ces premiers essais a été publié dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLIV, p. 538 (30 septembre 1874), à l'occasion d'un Rapport que je fis sur la belle synthèse de la purpurine que M. de Lalande venait de réaliser (*loc. cit.*, p. 534). Voici cette Note :

« *Préparation de l'anthraflavone, sa transformation en deux matières colorantes analogues à la purpurine.*

» L'anthraflavone a été découverte en 1873 par MM. Barth et Senhofer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LCIV, p. 100). Elle résulte de la réunion de deux molécules d'acide oxybenzoïque en une seule, avec élimination d'eau; elle est isomère de l'alizarine

$$2\,C^7H^6O^3 = C^{14}H^8O^4 + 2\,H^2O.$$

» Pour la préparer, MM. Barth et Senhofer recommandent de chauffer l'acide oxybenzoïque dans des tubes scellés à la lampe, avec un mélange d'acide sulfurique et d'eau, à une température comprise entre 180 et 200 degrés. J'ai reconnu toutefois que la réaction se fait fort bien à la pression ordinaire, ce qui est infiniment plus commode et permet d'opérer sur de plus fortes quantités de matière.

» Dans un ballon à long col, j'introduis 40 grammes d'acide oxybenzoïque, 180 grammes d'acide sulfurique pur et 20 grammes d'eau; j'échauffe au bain d'huile

à 190 degrés pendant quatre heures : il se dégage un peu d'acide sulfureux.

» La solution sulfurique s'épaissit et se colore en jaune vert très-intense; versée dans l'eau, il s'en sépare un abondant précipité noir verdâtre, qui constitue l'anthraflavone brute; le rendement est de 40 pour 100 environ.

» La purification de ce produit est assez longue. A l'état de pureté, l'anthraflavone est de tous les isomères de l'alizarine celui qui se rapproche le plus de la purpuroxanthine [1]; la description qu'en donnent les auteurs cités cadre si bien avec cette substance, qu'on pourrait croire à l'identité. Dans ce cas, l'anthraflavone, bouillie avec une solution alcaline concentrée, devait donner naissance à la purpurine.

» Et en effet, quand on soumet l'anthraflavone à une température comprise entre 130 et 160 degrés, la solution se colore en un beau violet rouge.

» MM. Barth et Senhofer ont observé ce fait, mais ils n'ont point arrêté l'expérience en ce point, et n'ont pas isolé les produits de cette réaction. Ceux-ci, à l'état brut, teignent les mordants d'alumine et de fer, comme la garance, en nuances identiques et de même résistance à l'eau de savon bouillante; ils se dissolvent en partie dans l'eau d'alun, en colorant celle-ci en rouge, mais sans lui communiquer la belle fluorescence de la purpurine.

» L'analyse immédiate scinde nettement ce produit en deux corps, dont l'un, soluble dans la benzine, teint les mordants comme l'alizarine, mais en diffère par sa solubilité dans l'eau d'alun; l'autre teint les mordants d'alumine, comme la purpurine, mais en diffère par sa faible

---

[1] La quinizarine a été découverte en 1873 par Grimm (*Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft,* t. VI, p. 506). L'acide chrysophanique était alors encore considéré comme un isomère de l'alizarine; aucun de ces deux corps ne ressemble autant à la purpuroxanthine.

solubilité dans l'eau d'alun et la benzine, et sa forte solubilité dans l'alcool.

» On voit, par ce qui précède, que l'anthraflavone, isomère de l'alizarine, produit par oxydation simultanément deux matières colorantes, qui, d'après leur origine, pourraient être des isomères de la purpurine. J'ai comparé ces divers corps à l'isopurpurine découverte par M. Auerbach dans l'alizarine artificielle « pour rouge » et j'ai constaté que ce corps n'est identique avec aucun de ceux que je viens de décrire. »

Un résumé de cette Note a été inséré dans les *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 764 (5 oct. 1874).

Des deux matières colorantes, l'une, celle qui est soluble dans la benzine, se produit en si petite quantité que je n'ai pas pu en faire l'étude; il n'en sera plus question dans la suite [1].

La deuxième seule, celle qui ressemble à la purpurine, a été étudiée, et, contrairement à ce que j'en ai dit dans la Note précédente écrite en 1874, je montrerai qu'elle est identique avec l'isopurpurine. Cette contradiction provient, non pas de l'état d'impureté de la matière colorante que j'ai obtenue de l'anthraflavone, mais de ce que l'isopurpurine préparée par la méthode de M. Auerbach, qui l'a découverte, est un mélange de trois matières colorantes : elle renferme, ainsi qu'on en verra plus loin la démonstration, de l'alizarine et un peu de flavopurpurine.

J'appellerai, pour le moment, *oxanthraflavone* la matière colorante dérivée de l'anthraflavone.

---

[1] La nature de cette matière est aujourd'hui connue. Il se confirme qu'elle est un isomère de la purpurine. En effet, depuis que ces lignes sont écrites, MM. Schunck et Rœmer ont découvert dans l'anthraflavone de petites quantités d'un isomère de l'alizarine; ils l'appellent *anthrarufine* (*Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XI, p. 1176.) D'un autre côté, M. Liebermann a réussi à préparer le même corps en partant de l'anthracène, et a constaté que la potasse caustique fondante le transforme en un isomère de la purpurine, qui teint comme l'alizarine (*loc. cit.*, p. 1613).

En cherchant à l'isoler à un état de pureté suffisant pour l'analyse, j'ai trouvé qu'elle était mélangée à une matière non colorante, isomère de l'alizarine, et dont je donnerai plus loin la description.

Cet isomère diffère de l'anthraflavone, en ce que la potasse caustique, entre 130 et 160 degrés C., conditions où se forme l'oxanthraflavone, est sans action sur lui.

Ce n'est qu'à 200 degrés qu'il y a oxydation et formation d'un autre isomère de la purpurine.

Plus tard je reçus de MM. Ulrich et V. Perger, directeurs de la fabrique d'alizarine artificielle de M. Przibram et C[ie], à Kœnigsberg bei Eger, une certaine quantité d'un produit secondaire de leur fabrication, qu'ils avaient appelé *acide anthraxanthique* et dont ils avaient reconnu l'isomérie avec l'alizarine (*Berichte*, t. IX, p. 131 et 574, janvier et avril 1876). Je n'ai pas tardé à constater que ce corps présentait avec le deuxième principe immédiat que j'avais découvert dans l'anthraflavone les plus grandes analogies.

MM. Schunck et Rœmer (¹), ayant manifesté l'intention d'étudier l'anthraflavone pour la comparer à des isomères de l'alizarine et de la purpurine qu'ils venaient d'obtenir, j'ai cru devoir prendre date par une Note insérée dans les *Comptes rendus* (²).

J'en extrais la partie relative aux faits qui précèdent :

« J'ai reconnu que l'anthraflavone elle-même est un mélange de deux isomères de l'alizarine, qui se distinguent par leur manière de se comporter vis-à-vis des bases. L'un forme un sel de soude très-soluble dans l'eau, se dissout dans l'eau de baryte qu'il colore en jaune orangé foncé, s'unit à l'alumine en gelée pour former une laque orangée, et produit, par sa fusion avec la potasse

---

(¹) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft von Berlin*, t. IX, p. 681, 22 mai 1876.

(² *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1394, juin 1876.

caustique, entre 135 et 150 degrés, l'isomère de la purpurine dont je viens de parler.

» L'autre forme un sel de soude peu soluble et facilement cristallisable ; il est insoluble à froid dans l'eau de baryte, ne s'unit pas à l'alumine en gelée, et, fondu avec la potasse dans les mêmes conditions de température, il ne donne naissance à aucune matière colorante; ce n'est qu'à une température plus élevée qu'il s'en forme un peu, avec destruction d'une notable portion de matière. Ce deuxième corps, que ses propriétés si caractéristiques m'ont permis de préparer dans un grand état de pureté, s'obtient sous forme de fines aiguilles soyeuses, qui, en masse, présentent la couleur du chromate de plomb jaune, et rappellent l'aspect de l'acide chrysophanique.

» Ce corps est identique avec un produit accessoire de la fabrication de l'alizarine, qui m'a été remis par MM. Ulrich et H. von Perger (*Berichte*, t. IX, p. 131) directeurs de la fabrique d'alizarine de Prague (Przibram et Cie). Ces chimistes, après en avoir constaté les propriétés et les fonctions, l'ont appelé acide *anthraxanthique*, et m'ont offert d'en achever l'étude.

» Les caractères des deux isomères contenus dans l'anthraflavone et ceux de l'acide anthraxanthique concordent si bien avec ce que MM. Schunck et Rœmer décrivent sous le nom d'*acide isoanthraflavique* et d'*acide anthraflavique*, qu'ils ont découverts dans les produits accessoires de la fabrication de l'alizarine, que le doute sur leur identité n'est pas possible.

» Il en résulte cette conséquence importante, qu'en partant de l'anthracène on obtient les mêmes dérivés qu'avec l'acide oxybenzoïque, c'est-à-dire des produits où les hydroxyles sont répartis dans les deux groupes C^6H^4 qui forment l'anthracène, constitution fort différente de celle de l'alizarine, où les hydroxyles sont contenus dans un seul des deux groupes. »

En même temps, j'ai publié dans les *Berichte* une Note sur le même sujet, dans laquelle je désigne par *anthraflavone α* celle qui s'oxyde en solution alcaline à 135 degrés, et *anthraflavone β* celle qui ne subit cette altération qu'à 200 degrés.

J'en extrais la phrase relative au produit de cette dernière oxydation, qui avait été omise dans la Note publiée aux *Comptes rendus*.

« Par l'oxydation en solution alcaline notamment, il se transforme (l'acide anthraxanthique), à 200 degrés, en un isomère de la purpurine qui possède toutes les propriétés de celui que j'ai obtenu avec l'anthraflavone β. Cependant je n'ai pas achevé l'étude de cette dernière purpurine (*Berichte,* t. IX, p. 946; juin 1876). »

Je résume dans le tableau suivant l'état de la question en juin 1876.

En comparant mes expériences sur l'anthraflavone d'un côté avec celles de MM. Schunck et Rœmer sur les dérivés de l'anthracène de l'autre, on pouvait admettre l'identité entre :

L'acide isoanthraflavique et l'α anthraflavone,
L'isopurpurine et l'oxanthraflavone,
L'acide anthraflavique / L'acide anthraxanthique } et l'anthraflavone β,
La flavopurpurine / Et l'oxanthraxanthine } et l'oxanthraflavone β.

Ma Note préalable devait être suivie d'un travail de comparaison fait avec les matières qui avaient servi aux recherches de MM. Schunck et Rœmer.

Mais la difficulté de me procurer ces matières en quantité suffisante et un changement survenu dans ma position ont empêché l'exécution de ce projet.

Dans l'intervalle MM. Schunck et Rœmer ont entrepris l'étude de l'anthraflavone, et, dans une Note préalable, ils ont comparé les deux isomères que j'y ai découverts avec

les deux bioxyanthraquinones qu'ils ont trouvées dans les produits secondaires de la fabrication de l'alizarine.

Ils sont arrivés, comme moi, à la conclusion que l'anthraflavone est un mélange de deux isomères, dont l'un, cependant, diffère de l'acide isoanthraflavique, par la couleur de la solution alcaline, la faible solubilité de son sel de calcium, et son point de fusion (*Berichte*, t. X, p. 1226, juin 1877).

Ils le considèrent, en conséquence, comme un nouvel isomère de l'alizarine qu'ils appellent *métabenzbioxyanthraquinone.*

L'autre est identique avec l'acide anthraflavique; par conséquent les purpurines qui en dérivent sont aussi identiques entre elles.

Ils confirment ainsi sur ce point mes précédentes conclusions, ce qui me dispense de revenir sur ce sujet pour le développer. Cependant, leur travail présentant des lacunes, je publierai celles de mes observations qui sont de nature à le compléter.

Je développerai spécialement les points suivants :

I. Comparaison de l'oxanthraflavone α avec l'isopurpurine.

II. Comparaison de l'anthraflavone β avec l'acide anthraxanthique, ainsi que des purpurines qui en dérivent.

Dans le résumé qui clora ce Mémoire, je ferai ressortir comment l'action des agents réducteurs sur les diverses trioxanthraquinones est en relation intime avec leur constitution.

I. — Comparaison de l'oxanthraflavone avec l'isopurpurine.

Oxanthraflavone. — L'anthraflavone brute est fondue avec 10 fois son poids de potasse caustique et 5 fois son poids d'eau à 135 degrés C. La masse se colore en violet très-riche. Quand la coloration ne paraît plus augmenter d'intensité, la liqueur alcaline est saturée par un acide qui précipite les

oxanthraquinones ; on les recueille, on les lave, on les sèche. Par un traitement à la benzine bouillante, on enlève une petite quantité d'une matière colorante dont il a été question dans l'introduction [1] ; ce qui ne se dissout pas n'est pas un produit unique, car, en teinture, le bain ne s'épuise pas ; il y reste des paillettes jaunes cristallines, qui refusent de se fixer sur l'étoffe mordancée. Pour effectuer la séparation, qui ne réussit pas bien avec les dissolvants, le tout est repris par l'alcool, et mis en digestion avec du sous-sulfate d'alumine en pâte. La matière colorante seule se fixe ; ce qui ne s'est pas combiné est enlevé par l'alcool bouillant. Ces solutions alcooliques sont mises à part : elles déposent des cristaux qui seront étudiés plus loin sous le nom d'*anthraflavone* β.

La laque aluminique rouge est décomposée par l'acide sulfurique ; la matière colorante ne se dissout pas dans le sulfate d'alumine formé en présence d'un excès d'acide ; elle est lavée, puis recristallisée plusieurs fois dans l'alcool.

Ainsi préparé, l'*oxanthraflavone* α constitue de petites aiguilles cristallines de couleur rouge, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, à peine solubles dans l'éther et le chloroforme, insolubles dans la benzine. L'eau chaude en dissout de petites quantités et se colore en violet rouge. L'acide sulfurique concentré la dissout abondamment, et l'eau la reprécipite de cette dissolution. Les combinaisons alcalines sont solubles dans l'eau avec une couleur violette. Il en est de même de la laque barytique, ce qui est une réaction tout à fait caractéristique.

Cette dissolution se fait à froid, en broyant l'oxanthraflavone en présence d'eau de baryte. Cependant tout ne se dissout pas : la laque barytique s'agrége partiellement, de telle sorte que l'eau finit par être sans action sur elle. En

---

[1] C'est l'oxanthrarufine de M. Liebermann.

détruisant la combinaison par un acide et en saturant de nouveau par la baryte, de nouvelles quantités se dissolvent.

L'eau d'alun bouillante se colore un peu en rouge au contact de l'oxanthraflavone; la solution n'est pas fluorescente.

Les mordants d'alumine se teignent en 4e violet [1] rouge. La teinture se fait bien dans l'eau distillée en présence d'un peu d'acétate de calcium; en présence de carbonate dissous dans le bain de teinture, l'oxanthraflavone se comporte comme la purpurine. Les mordants de fer se colorent en un violet moins vif que celui de l'alizarine. C'est le violet bleu $\frac{3}{10}$ de rabat. Ces couleurs résistent bien à l'action de l'eau de savon bouillante.

Quand on les plonge dans un bain contenant du ferricyanure de potassium et un excès d'alcali caustique, la laque aluminique résiste, la laque de fer est décolorée, réaction caractéristique, qui la distingue de la *purpurine*, dont les couleurs sont totalement décolorées, et de la *flavopurpurine*, dont les couleurs, laque aluminique et laque ferrique, résistent toutes les deux.

L'analyse du produit séché à 100 degrés dans le vide a donné les résultats suivants :

	Matière.	Eau.	Acide carbonique.
I..........	0,185	0,0535	0,4445
II..........	0,2325	0,0660	0,5595

En centièmes :

	I.	II.	Calcul pour $C^{14}H^8O^5$.
C............	65,54	65,63	65,62
H..........	3,21	3,15	3,12

D'après les résultats de cette analyse, elle est un isomère

---

[1] Du cercle chromatique de M. Chevreul.

de la purpurine; elle s'est formée par l'addition d'un atome d'oxygène à une molécule d'anthraflavone

$$C^{14}H^{8}O^{4} + O = C^{14}H^{8}O^{5}.$$

Il m'a paru intéressant de tenter la réaction inverse, d'enlever un atome d'oxygène à l'oxanthraflavone, pour revenir au point de départ. Cette réaction réussit bien, on le sait, avec la purpurine, qui produit ainsi un isomère de l'alizarine, la purpuroxanthine de M. Schützenberger. Avec l'oxanthraflavone les choses se passent autrement. Traitée en solution alcaline, par le phosphore ou l'amalgame de sodium, la masse se colore en brun, mais à l'air la coloration violette primitive revient rapidement même à froid. L'anthraflavone n'est donc pas régénérée. Il se forme un produit d'addition, ainsi que le montre la grande altérabilité de sa solution alcaline à l'air.

Isopurpurine. — Cette matière colorante accompagne l'alizarine dans le produit de l'industrie connu sous le nom d'*alizarine artificielle pour rouge;* elle y a été découverte en 1872 par M. Auerbach, qui recommande, pour effectuer la séparation, l'emploi de l'eau de baryte; le sel barytique de l'isopurpurine se dissout, celui de l'alizarine se trouve dans le résidu insoluble.

Par l'action d'un acide étendu sur la dissolution barytique, l'isopurpurine est mise en liberté; après plusieurs traitements semblables, répétés sur la même substance, on termine la préparation par des cristallisations dans l'alcool.

C'est à un produit isolé par cette méthode que j'ai comparé, en 1874, mon oxanthraflavone, et j'ai trouvé entre les deux corps des différences de propriétés telles, que j'ai conclu à la non-identité.

Mais, en soumettant plus tard l'isopurpurine obtenue par la méthode de M. Auerbach à l'analyse immédiate, je n'ai pas tardé à y découvrir la présence d'environ 15 pour 100

d'alizarine. En étudiant alors de plus près l'action de l'eau de baryte sur l'alizarine artificielle pour rouge et en suivant pas à pas la séparation, à l'aide d'essais de teinture répétés, je reconnus que d'une part une portion de l'alizarine entre toujours dans la partie soluble, soit qu'elle se dissolve réellement, soit que, grâce à un extrême état de division de la matière, elle traverse les filtres ; d'autre part, la portion insoluble contient toujours un mélange d'alizarine et d'isopurpurine, la laque barytique de cette dernière s'agrégeant par l'action de l'eau bouillante au point de devenir elle-même insoluble. En décomposant ce résidu par un acide et en formant une nouvelle laque avec la matière colorante mise en liberté, l'eau bouillante en dissout de nouvelles portions, qui sont encore un mélange, et le nouveau résidu contient aussi les deux matières colorantes.

J'ai réussi à opérer une séparation plus complète à l'aide de la benzine, qui dissout l'alizarine et n'enlève que des traces d'isopurpurine. Néanmoins, la faible solubilité de l'alizarine dans la benzine rend encore ce traitement très-long. Voici un exemple d'une opération :

J'ai employé de l'isopurpurine préparée à l'aide de la laque barytique, et cristallisée dans l'alcool. Il y en avait 145 grammes, qui ont été délayés dans 3 litres de benzine bouillante ; par refroidissement il s'est séparé des aiguilles fines et légères d'alizarine presque pure ; l'évaporation en a fourni de nouvelles quantités. Après dix-huit traitements successifs, l'alizarine parut éliminée ; les dernières portions de benzine n'en ont plus déposé par le refroidissement, et l'on n'en a constaté la présence qu'en évaporant le liquide à sec.

Pour terminer, la portion insoluble est traitée d'un seul coup par 15 litres de benzine bouillante, qui par évaporation abandonnent $3^{gr},3$ d'une matière qui se comporte en teinture comme un mélange d'alizarine et d'isopurpu-

rine. Les épuisements sont alors interrompus; ils ont produit :

Portion dissoute par les dix-huit traitements, à 3 litres chacun, soit 54 litres de benzine (alizarine presque pure)........................	gr 17,4
Portion dissoute par les derniers 15 litres (mélange)....................................	3,3
Portion insoluble (isopurpurine)..............	119,0
Perte..	5,3
Total.............	145,0

Les 119 grammes ont été ensuite repris par 12 litres d'alcool à 94 pour 100 bouillant. Il s'est dissous 71 grammes de matière, dont 20 se sont séparés par le refroidissement. Le litre d'alcool bouillant dissout donc en nombres ronds 6 grammes d'isopurpurine, dont $1^{gr},67$ se séparent et $4^{gr},33$ restent en dissolution. L'essai de teinture comparatif, fait avec la partie cristallisée, et la portion restée dans le liquide mère, montrent que l'alcool élimine une substance colorant les mordants comme la flavopurpurine; c'est-à-dire en rouge plus orangé que ne le fait l'oxanthraflavone. Ces cristallisations répétées dans l'alcool purifient peu à peu le produit, et il arrive un moment où, en teinture, les deux matières colorantes, l'isopurpurine et l'oxanthraflavone, donnent les mêmes nuances. A cet état il est aisé de reconnaître que les deux substances sont identiques, car elles présentent absolument toutes les réactions que j'ai énumérées plus haut pour l'une d'entre elles. Je désigne comme caractéristiques :

1° Leur insolubilité presque absolue dans la benzine;

2° Leur manière de se comporter vis-à-vis des alcalis, et notamment les caractères de la laque barytique;

3° Les couleurs obtenues par teinture et qui offrent, à l'action des agents oxydants, la même résistance.

Pour achever la comparaison, j'ai préparé les dérivés

triacétylés en chauffant chacune de ces purpurines à 170 degrés, pendant dix heures, avec 10 parties d'anhydride acétique.

Ce dérivé cristallise dans ce dernier milieu en paillettes d'un jaune pâle, qui fondent à + 220 degrés C. en un liquide brun, qui ne cristallise plus par le refroidissement, mais conserve sa transparence, tout en se solidifiant.

L'isopurpurine et l'oxanthraflavone se sont comportées absolument de même, et il m'a été impossible d'observer la plus légère différence de propriétés entre leurs dérivés acétylés.

Possédant une plus forte quantité d'isopurpurine, il m'a été possible d'essayer sur elle l'action d'un plus grand nombre d'agents réducteurs que sur l'oxanthraflavone. Les tentatives pour la retransformer dans l'isomère de l'alizarine, d'où elle dérive, ont été toutes infructueuses.

Je n'ai obtenu que des produits dont les solutions alcalines, exposées à l'air, se sont retransformées en isopurpurine. Elle s'est comportée en ceci comme l'oxanthraflavone. Ces essais, quoique ayant donné des résultats négatifs, méritent d'être décrits ici.

1. *Réduction par le phosphore en solution alcaline.*

L'isopurpurine a été dissoute dans un excès d'une dissolution de soude caustique que l'on a fait bouillir en présence d'un peu de phosphore, dans un ballon muni d'un tube de dégagement. Bientôt la solution, de violette, devient brune; quand la réaction est achevée, l'hydrogène phosphoré commence à se dégager.

Le liquide est alors versé dans une dissolution froide de chlorure de baryum. Dans ces conditions, la combinaison de l'anthraflavone α est soluble. Et, en effet, la plus grande partie de la matière reste en dissolution; mais peu à peu il se forme, au contact de l'air, dans la liqueur, un précipité

violet de laque barytique d'isopurpurine, qui bientôt est entièrement éliminée sous cette forme, et le liquide se décolore.

Le produit de réduction est si instable, qu'après sa mise en liberté par un acide il se convertit en isopurpurine pendant les manipulations.

Il n'est donc pas de l'anthraflavone α, mais un simple produit d'addition.

2. *Réduction par le phosphore en présence d'acide iodhydrique.*

J'ai employé autrefois cette méthode pour réduire la purpuroxanthine, qui a été transformée ainsi en hydrure d'anthracène et en quelques produits intermédiaires. Cette méthode très-énergique me paraissait propre à ramener l'isopurpurine à l'état de bioxyanthraquinone. J'ai fait réagir :

Acide iodhydrique ($d = 1,7$)...	20gr
Isopurpurine................	5
Phosphore blanc.............	1

Le mélange a été chauffé au bain de sable dans un ballon à long col. La couleur de la matière se fonce, devient olive. Une goutte projetée dans un excès de liqueur alcaline se colore, non pas en violet, mais en brun. L'opération, qui n'a pas duré dix minutes, est arrêtée et le produit versé dans l'eau. La matière se précipite; après lavage, elle est entièrement soluble dans l'eau de baryte froide. Cette dissolution brune se colore à l'air lentement en violet, et toute la matière se sépare sous forme de laque barytique d'isopurpurine. L'emploi de l'acide iodhydrique dans ce cas n'a pas conduit plus loin que la réduction en solution alcaline.

L'expérience est alors recommencée, et sa durée est prolongée pendant trente minutes.

Cette fois la réduction paraît plus avancée; l'eau de baryte donne une solution jaune noirâtre, qui se colore à l'air en orangé.

Pour constater la formation d'anthraflavone α, je dissous le tout (5 grammes de matière) dans l'eau de baryte, et j'y fais passer lentement, pendant plusieurs jours, un courant d'air privé d'acide carbonique. Il n'est rien resté en dissolution. Le tout s'est transformé en laque barytique d'isopurpurine.

Un essai fait avec un amalgame de sodium donne le même résultat que le phosphore en solution alcaline.

J'ai tenté encore d'enlever au produit d'addition une molécule d'eau; la formation d'une bioxyanthraquinone était ainsi possible. On aurait eu, en effet,

$$C^{14}H^{8}(H^{2})O^{5} - H^{2}O = C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Dans ce but, le produit de la réduction par l'acide iodhydrique a été chauffé avec de l'acide sulfurique (20 parties) à 150 degrés C. En trente minutes la matière a perdu la propriété de se dissoudre dans l'eau alcaline. Il s'y est formé un précipité verdâtre, insoluble dans les dissolvants habituels de l'isopurpurine et de l'anthraflavone. L'altération a donc été profonde; il semble s'être formé un corps d'un poids atomique plus élevé, résultant peut-être de la soudure de deux ou de plusieurs molécules du produit d'addition.

3. *Réduction par le sulfure de sodium et le cuivre.*

J'ai introduit dans un tube en acier :

Isopurpurine......................	$2^{gr},5$
Sulfure de sodium ($1^{lit} = \frac{4}{10}$ d'équivalent)	25^{cc}
Cuivre en tournure..................	10^{gr}

Le mélange a été chauffé sous pression pendant quatre

heures à 250 degrés C. A l'ouverture il se produit un léger dégagement de gaz, sentant l'hydrogène sulfuré; le liquide fait encore effervescence par les acides. Le contenu du canon est d'un jaune orangé, et après dilution il possède une belle fluorescence verte. Les acides en séparent des flocons jaunes, qui ne teignent pas les mordants. Cette matière n'a aucun caractère de l'anthraflavone; elle n'est pas non plus de l'anthraquinone, car elle se dissout dans la soude et la baryte caustiques. Elle colore peu ces dissolvants et se sépare sous forme huileuse de sa solution alcoolique.

Ici la réduction paraît avoir dépassé le but; malgré l'intérêt que présente cette réaction, il ne m'a pas été possible de l'étudier, car elle m'éloignait trop du cadre que je m'étais tracé.

Spectre d'absorption. — Aucune réaction chimique ne permettant de distinguer l'oxanthraflavone α de l'isopurpurine, j'ai comparé avec attention les spectres d'absorption de la solution alcaline des deux substances.

J'ai dissous $0^{gr},01$ de matière dans une même quantité de soude caustique, et j'ai étendu avec de l'eau, de façon à amener le volume total à 50 centimètres cubes.

Pour observer le spectre d'absorption dans de bonnes conditions, j'ai adopté, à la suite d'une conversation que j'ai eue avec M. Duboscq, une disposition particulière qui permet de voir d'un seul coup d'œil la manière dont varie ce spectre quand l'épaisseur de la couche de liquide varie d'une façon continue.

M. Duboscq m'a construit dans ce but une auge spéciale. Elle est à faces parallèles, et peut être transformée facilement en une auge à section triangulaire, ce qui est réalisé par un prisme plein en verre, que l'on y plonge. En remplissant l'auge, le liquide prend la forme d'un prisme, qui dans mes expériences avait une hauteur de 28 millimètres sur 8 millimètres de largeur à la base. Les dimensions

du prisme en verre sont telles, que l'on peut à volonté le placer dans l'auge, de manière que son arête soit horizontale ou verticale.

Dans le premier cas on a une couche de liquide coloré, dont l'épaisseur varie suivant une tranche verticale depuis zéro jusqu'à 8 millimètres.

Dans le deuxième, on a une couche de liquide de même épaisseur dans toute la section qui se présente devant la fente du spectroscope; mais on peut faire varier rapidement cette épaisseur dans les limites indiquées, en déplaçant l'auge horizontalement et dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'instrument. Les spectres dont la figure

Fig. 1.

A B C D E F G H
70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250

accompagne ce Mémoire ont été obtenus par la première des deux dispositions.

A la partie supérieure de la *fig.* 1 on voit le spectre solaire complet de A en H. A la partie inférieure, qui correspond à la couche de liquide la plus épaisse, on voit le rouge de A en C, puis une large bande d'absorption qui comprend l'orangé, le jaune, le jaune vert, jusqu'en E. A partir de là le spectre redevient visible, mais affaibli, jusqu'au delà de G. A l'épaisseur de 4 millimètres, dont on voit le spectre vers le milieu de la figure, la bande de C en E se subdivise en deux par l'apparition d'une bande lumineuse en D, de sorte que cette dernière devient visible.

Cette bande, à mesure que l'épaisseur diminue, s'élargit de plus en plus, et vient rejoindre le rouge d'un côté, le vert de l'autre, de manière à combler ce vide peu à peu et à compléter le spectre solaire, au moment où l'épaisseur du liquide est nulle.

On voit, d'après ce qui précède, combien le spectre d'absorption dépend de l'épaisseur de la couche de liquide ou, ce qui revient au même, de sa concentration, si l'on se sert d'une auge à faces parallèles.

Je dois encore ajouter, pour l'intelligence de la figure, que l'intensité de la couleur diminue aussi d'une manière continue à mesure que l'épaisseur augmente, de sorte que les couleurs ne se voient pas en teintes plates, mais sous forme de fondu; elles passent d'une manière insensible au noir : les lignes tracées dans la figure représentent les limites du spectre visible pour mon œil, mais nullement mon jugement quant à l'intensité relative des couleurs. En comparant, à l'aide de ces dispositions, les spectres des deux matières colorantes, il m'a été impossible de voir une différence entre eux, et un seul dessin représente à la fois le spectre de l'oxanthraflavone et celui de l'isopurpurine.

De la comparaison de l'anthraflavone α avec l'isopurpurine, il résulte que leurs propriétés concordent parfaitement. Je n'ai pas une seule différence à signaler, et dans l'état actuel de la question on n'est pas autorisé à les considérer comme des corps différents.

II. — Comparaison de l'anthraflavone β et de l'acide anthraxanthique.

Préparation de l'anthraflavone β. — Par la fusion avec les alcalis, toute l'anthraflavone n'a pas été transformée en matière colorante. Une certaine portion, environ les deux tiers de la masse, a échappé à l'oxydation. De

nouvelles fusions avec la potasse caustique sont sans effet à la même température de 135 degrés C. En enlevant la matière colorante formée par l'alumine en gelée, ainsi que je l'ai dit plus haut, on isole l'anthraflavone β, qui reste en dissolution dans l'alcool, d'où elle se sépare facilement à l'état cristallisé.

La méthode de séparation que je viens d'indiquer n'est pas la seule applicable.

On peut épuiser l'anthraflavone brute par la benzine, qui dissout l'isomère α; on peut employer l'eau de baryte qui, à froid, forme avec le même corps une combinaison soluble; on peut encore traiter le mélange des deux anthraflavones en solution alcoolique avec l'alumine en gelée; celle-ci est sans action sur l'isomère β, qui reste en solution, tandis que l'anthraflavone α se combine. Cette dernière méthode est cependant la moins complète, car un peu du produit α reste en solution.

L'anthraflavone β cristallise avec une grande facilité de sa dissolution alcoolique, et il est facile de l'obtenir entièrement pure.

La combustion du produit séché à 100 degrés dans le vide a donné les résultats suivants :

	Matière.	Eau.	Acide carbonique.
I......	0,222	0,064	0,570
II......	0,206	0,0625	0,536

	I.	II.	$C^{14}H^8O^4$.
C......	70,02	70,07	70,00
H......	3,16	3,33	3,33

Elle possède donc la composition de l'alizarine. Les propriétés de ce corps se confondant avec celles de l'acide anthraxanthique, j'en donnerai la description plus loin et simultanément pour les deux substances.

L'acide anthraxanthique. — MM. Ulrich et von Perger ont donné ce nom à un produit secondaire de la fabrica-

tion de l'alizarine. Ainsi que je l'ai dit dans l'introduction, ce corps m'avait été remis par eux pour en achever l'étude. Leur envoi était accompagné d'une Notice résumant leurs propres expériences. Les auteurs ayant publié en partie ce travail (*Berichte*, t. IX, p. 131 et 574) à l'occasion des Notes de MM. Schunck et Rœmer sur l'acide anthraflavique, il n'y a pas d'intérêt à reproduire cette Notice ici; je me borne à relever les parties qui me paraissent inédites.

Ce sont les analyses des sels d'argent et de baryum.

Le premier contient 48,09 pour 100 d'argent. Le calcul, pour $C^{14}H^8O^4$, demande 47,57 pour 100.

Le sel de baryum a donné :

I.	II.	
62,42	62,18	$BaSO^4$.

La formule $C^{14}H^6BaO^4$ demande 62,13 pour 100. Les auteurs considèrent ce corps comme différent de l'acide anthraflavique, avec lequel ils lui reconnaissent de nombreuses analogies; ils fondent leur opinion sur ce fait que, par sa fusion avec les alcalis, ils n'ont pas réussi à le transformer en un isomère de la purpurine.

Étude de l'acide anthraxanthique. — Après avoir fait cristalliser le sel de baryum de ce corps dans l'eau, l'acide anthraxanthique a été mis en liberté et recristallisé plusieurs fois dans l'alcool.

Dans cet état, il ressemble tellement à l'anthraflavone β qu'il n'est plus possible de l'en distinguer.

Il se transforme, notamment à + 200 degrés C., en présence des alcalis caustiques, en un isomère de la purpurine.

Pour éviter les répétitions, je décrirai simultanément les propriétés de l'anthraflavone β et celles de l'acide anthraxanthique, en faisant expressément remarquer que le plus souvent les manipulations ont été faites en même

temps avec les deux corps, afin de pouvoir mieux saisir une différence de propriétés, s'il avait dû en exister une.

Propriétés communes à l'acide anthraxanthique et à l'anthraflavone β. — Cristallisés dans l'alcool, ces deux corps se présentent sous forme d'aiguilles qui ont même forme vues au microscope; ce sont des prismes rectangulaires allongés. Leur couleur est d'un jaune vif, quelquefois un peu orangé, selon que les cristaux sont plus ou moins gros.

Ces cristaux sont anhydres.

Ils sont insolubles dans l'eau et la benzine, difficilement solubles dans l'acide acétique, solubles dans l'alcool et l'acide sulfurique. J'ai déterminé la solubilité des deux corps dans l'alcool, afin de me rendre compte d'une différence de solubilité, si elle devait exister.

1000 parties d'alcool à 95 pour 100 contiennent :

	Anthraflavone β.	Acide anthraxanthique.
A 10 degrés C......	1,11	1,07
» »	1,25	1,30
A 17 degrés C......	1,48	1,29
» »	1,50	1,32

Avec les alcalis caustiques, ils forment des combinaisons solubles dans l'eau, avec une couleur orangé rouge.

Leur sel de sodium est particulièrement remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise, grâce à sa faible solubilité dans l'eau froide. Cette propriété les distingue nettement de leurs isomères, l'acide isoanthraflavique et l'anthraflavone α, dont les combinaisons correspondantes sont plus solubles et difficilement cristallisables.

A cause de ses caractères nets, ce sel m'a paru propre à la détermination de son poids moléculaire; $2^{gr},5$ du sel de sodium de chacun des deux corps ont été dissous dans l'eau et traités par l'acide acétique. La bioxyanthraqui-

none, qui est insoluble dans l'eau, a été recueillie sur un filtre taré. Après dessiccation, j'ai obtenu :

Acide anthraxanthique.	Anthraflavone.
1gr,6	1gr,55

Le calcul pour le poids moléculaire de 374 demande 1,6 et conduit à la formule $C^{14}H^{6}Na^{2}O^{4}5H^{2}O$; à 120 degrés, ce sel perd 4 molécules d'eau ; la cinquième se sépare lentement à 250 degrés C. (trouvé 22, 6 pour 100 et 22, 8 pour 100 au lieu de 24 pour 100). La dessiccation a été faite dans le vide.

Le sel de baryum est insoluble dans l'eau froide ; il se dissout dans l'eau bouillante et s'en sépare pendant le refroidissement sous forme de grains cristallins de couleur rouge. L'acide carbonique de l'air décompose rapidement cette combinaison ; mais à l'ébullition la réaction inverse a lieu ; les deux corps décomposent le carbonate de baryte. Ils ne se combinent pas à l'hydrate d'alumine et ne teignent pas les étoffes mordancées.

Dérivés acétylés. — 2 grammes de chaque produit ont été chauffés dans des tubes scellés avec 20 grammes d'anhydride acétique à 170 degrés C. pendant dix heures. Après le refroidissement, les tubes ont présenté même aspect ; ils étaient pleins de beaux prismes peu colorés, baignés par un liquide peu abondant, légèrement teinté en jaune orangé. Ces cristaux, après avoir été recueillis, ont été lavés avec la même quantité d'anhydride acétique, qui les dissout difficilement à froid.

Leur poids a été déterminé :

Le dérivé de l'acide anthraxanthique pèse....... 2gr,35
Celui de l'anthraflavone β..................... 2gr,40

Cette concordance dans les rendements prouve que leur solubilité dans l'anhydride acétique est la même. Leur point de fusion a été déterminé dans le même bain ; ils ont fondu simultanément à 228 degrés C.

MM. Schunck et Rœmer ont trouvé pour l'acide anthraflavique diacétylé 227 degrés C. et M. Perkins, qui a préparé le même corps, indique 228-229 degrés C.

Action des alcalis caustiques. — Les alcalis caustiques sont sans action sur ces deux corps à la température de 135 degrés à laquelle leurs isomères, l'acide isoanthraflavique et l'anthraflavone α, se transforment en isopurpurine.

Ce n'est que vers 200 degrés qu'ils sont altérés; mais, à cette température élevée, l'évaporation de la solution alcaline est trop active, et sa concentration augmente sans cesse; or, pour qu'une bioxyanthraquinone s'oxyde, l'expérience m'a appris qu'une certaine quantité d'eau (2 parties de potasse pour 1 d'eau) est nécessaire. Cette solution bout à 135 degrés C.; pour pouvoir la chauffer à 200 degrés, j'ai opéré en vase clos, dans un tube en acier.

Voici un exemple d'une opération :

Anthraflavone β	5gr (ou acide anthraxanthique)
Potasse caustique.....	50
Eau................	25

Ce mélange est chauffé pendant quatre heures à + 200 degrés C. La couleur de la solution est brune; elle est saturée par un acide; le précipité, après lavage, est épuisé à l'alcool et mis en digestion avec du sous-sulfate d'alumine. Il se forme une laque colorée en rouge brun, que l'on sépare de l'anthraflavone β, non transformée, par des lavages à l'alcool. La laque aluminique est décomposée par un acide; elle fournit :

	gr
Matière colorante brute..........	2,55
La partie non transformée pèse....	1,00
La perte est de..................	1,45
Total..........	5,00

La perte consiste en produits solubles dans l'eau et en substance insoluble dans l'alcool.

La matière colorante de plusieurs opérations semblables est réunie et transformée en laque de baryte que l'on épuise à l'eau bouillante, qui est sans action sur elle et n'enlève que quelques matières brunes.

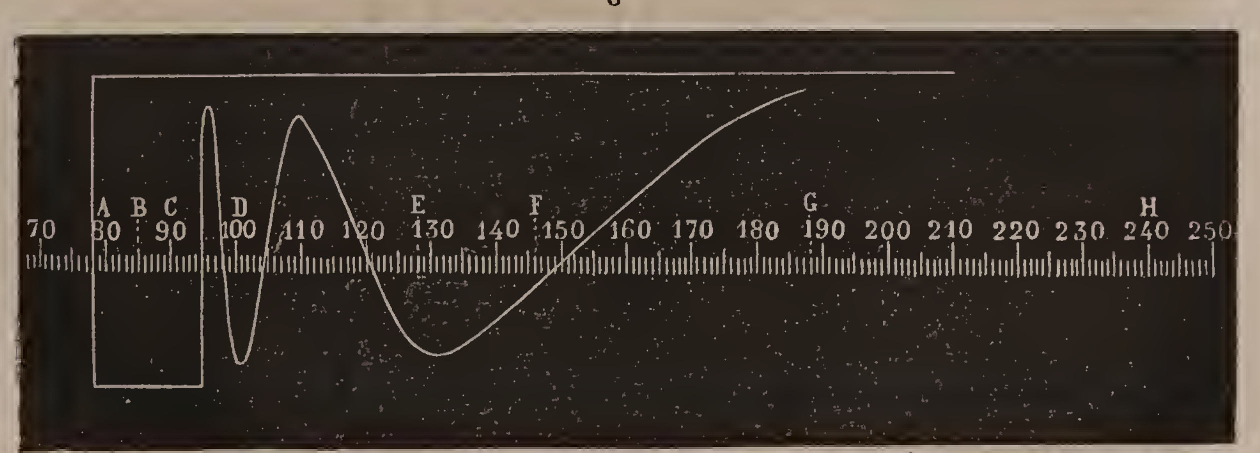
La matière colorante retirée de la laque barytique est alors recristallisée dans l'alcool, jusqu'au moment où le liquide mère et les cristaux donnent le même résultat en teinture.

Ainsi préparées, l'oxanthraflavone β et l'oxanthraxanthine se présentent sous forme d'une poudre cristalline presque rouge, dont le point de fusion est si élevé qu'il n'a pu être déterminé dans un bain d'acide sulfurique presque bouillant.

Elles sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique et l'acide sulfurique concentrés; l'eau les dissout à peine à l'ébullition; la solution reste jaune (avec les isomères l'eau se colore en rose). La couleur de la dissolution alcaline présente les mêmes différences : rouge, quand elle est concentrée, elle est jaunie de plus en plus à mesure qu'on l'étend d'eau. Cette solution se décolore peu à peu à l'air.

Leur spectre d'absorption, déterminé comme pour l'isopurpurine, est caractéristique, ainsi qu'on peut le voir en

Fig. 2



consultant la figure ci-dessus. Avec une solution contenant $0^{gr},01$ pour 50 centimètres cubes, sur une épaisseur de 8 millimètres, on ne voit que le rouge de A ou C : le

reste est obscurci; si l'épaisseur de la couche de liquide diminue, on voit apparaître de part et d'autre du D une faible bande lumineuse, puis avec une épaisseur moindre une large bande entre E et F; le reste du spectre est obscurci. Si l'épaisseur diminue encore, on n'observe plus que deux bandes noires de part et d'autre du D comme pour les autres corps de ce groupe, et le spectre d'absorption cesse d'être caractéristique. Ce qui distingue surtout ce spectre de celui de l'isopurpurine, c'est que, à concentration égale et pour le même éclairage, il contient moins de rayons bleus et violets. Je l'ai dessiné séparément pour l'oxanthraflavone β et l'oxanthraxanthine, et je suis arrivé au même résultat.

Les laques de baryte sont à peu près insolubles dans l'eau; l'eau d'alun ne les dissout pas.

Elles teignent les mordants d'alumine en rouge moins violacé que l'isopurpurine; c'est le 4e ou le 5e orangé rouge des cercles chromatiques de M. Chevreul. Les mordants de fer se colorent en un gris violacé, que j'estime être le 2e violet bleu avec $\frac{3}{10}$ de rabat. Ces couleurs résistent parfaitement à l'eau de savon bouillante, de même qu'à une solution alcaline de ferricyanure de potassium.

Traitées par les agents réducteurs en présence de la soude caustique, elles forment des produits d'addition instables, qui à l'air se réoxydent et reviennent à leur point de départ. L'oxanthraxanthine a été analysée; voici les résultats de l'analyse élémentaire :

	Matière.	Eau.	Acide carbonique.
I......	0,369	0,104	0,884
II.....	0,540	0,155	1,294

en centièmes :

	I.	II.	$C^{14}H^{8}O^{5}$.
C.....	65,33	65,35	65,62
H.....	3,13	3,18	3,12

En récapitulant les caractères communs à l'anthraflavone β et à l'acide anthraxanthique, on voit qu'ils sont nombreux ; je n'ai pas réussi à trouver une réaction qui puisse servir à les différencier, à moins que ce ne soit la petite différence de solubilité dans l'alcool. Mais on sait que les solubilités sont influencées par des quantités impondérables de matières étrangères, et l'on ne saurait y attacher une grande importance.

Dans l'état actuel de la question, on peut dire que l'on n'est pas autorisé à considérer l'acide anthraxanthique comme un corps différent de l'anthraflavone β.

J'admettrai donc leur identité dans le résumé qui va suivre.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1. L'anthraflavone est principalement un mélange [1] de deux isomères de l'alizarine ; à chacun correspond un isomère de la purpurine.

2. Le premier, l'anthraflavone α, n'est pas étudié spécialement dans ce Mémoire ; on n'a étudié que la trioxanthraquinone qui en dérive et qui a été identifiée avec l'isopurpurine, obtenue, d'autre part, en partant de l'anthracène.

3. Le deuxième, l'anthraflavone β, a été identifié avec l'acide anthraflavique de MM. Schunck et Rœmer, et avec l'acide anthraxanthique de MM. Ulrich et von Perger. Les deux derniers sont des produits secondaires de la

---

[1] En tenant compte des faits découverts depuis la rédaction de ce Mémoire, il faudrait dire que l'anthraflavone est un mélange de trois isomères :

L'anthraflavone	α	donnant par	oxydation	l'isopurpurine,
—	β	—	—	la flavopurpurine,
L'anthrarubine		—	—	l'oxanthrarubine.

De ces six corps, le premier seul n'a pas encore été préparé à l'aide de l'anthracène.

fabrication de l'alizarine, c'est-à-dire des dérivés de l'anthracène. La dénomination d'*acide* étant impropre, puisqu'il s'agit d'oxanthraquinones, je conserverai pour elle le nom d'*anthraflavone* β [1].

4. L'oxanthraflavone β, l'oxanthraxanthine et la flavopurpurine sont identiques entre elles; je conserverai, pour désigner ce corps, le nom de *flavopurpurine*.

5. L'acide isoanthraflavique étant différent de l'anthraflavone α, d'après MM. Schunck et Rœmer, et se transformant comme elle en isopurpurine, il en résulte que deux bioxyanthraquinones, oxydées par la même méthode, peuvent produire la même trioxyanthraquinone; ce fait n'est nullement isolé, puisque la purpurine, type de cette classe de corps, a été obtenue par l'oxydation de trois isomères : la purpuroxanthine, l'alizarine, la quinizarine.

6. Les dix corps passés en revue dans ce Mémoire se réduisent à cinq, qui sont :

1° L'*anthraflavone* α (appelée aussi par MM. Schunck et Rœmer *métabenzbioxyanthraquinone*);

2° L'*acide isoanthraflavique;*

3° Ces deux correspondant à l'*isopurpurine* (appelée aussi *anthrapurpurine* par MM. Perkin, Schunck et Rœmer);

4° L'*anthraflavone* β (appelée par MM. Schunck et Rœmer *acide anthraflavique*, et par MM. Ulrich et von Perger *acide anthraxanthique*);

5° La *flavopurpurine*.

De ces cinq corps, quatre ont été obtenus en partant de l'anthracène : ce sont des produits secondaires de la fabrication de l'alizarine; quatre ont été obtenus en partant de

---

[1] M. Barth s'est prononcé récemment pour cette dénomination d'*anthraflavone* α et β, comme étant la plus correcte. (*Berichte,* t. XI, p. 1570.)

l'acide oxybenzoïque ; le tableau suivant résume leur origine :

Dérivés de l'acide oxybenzoïque.	Dérivés de l'anthracène.
Anthraflavone α.	Acide isoanthraflavique.

Dérivant indifféremment des deux.

Isopurpurine.
Anthraflavone β.
Flavopurpurine.

7. En partant de l'acide oxybenzoïque, on obtient donc des corps qui, d'autre part, ont été préparés avec l'anthracène.

Cette circonstance donne la clef de la constitution de ces derniers. En effet, les dérivés de l'acide oxybenzoïque, par leur mode de formation même, possèdent les hydroxyles répartis dans les deux groupes C^6H^4, dont l'existence dans l'anthracène est établie.

$$\underbrace{2[C^6H^4(HO)CHO^2]}_{\text{Acide oxybenzoïque.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^3(HO)(C^2O^2)C^6H^3(HO)}_{\text{Anthraflavones } \alpha \text{ et } \beta.}.$$

Pour les dérivés préparésd irectement de l'anthracène, la répartition des hydroxyles est inconnue; ces derniers peuvent être contenus dans un seul groupe, ainsi que cela est démontré pour l'alizarine, la purpurine, la quinizarine et la purpuroxanthine. L'identification des dérivés de l'anthracène avec ceux de l'acide oxybenzoïque résout donc cette question d'une façon certaine.

8. A la répartition différente des hydroxyles correspond aussi une action différente des agents réducteurs.

L'isopurpurine et la flavopurpurine ont leurs hydroxyles répartis dans les deux groupes C^6H^4; les agents réducteurs ne leur enlèvent pas d'oxygène pour les ramener à l'état de bioxyanthraquinone; ils y fixent au contraire de l'hydrogène pour les transformer en produits d'addition, fort

instables, tandis que la purpurine et l'anthragallol [1], dont les trois hydroxyles sont contenus dans le même groupe C^6H^4, se comportent tout autrement. La première est réduite à l'état de purpuroxanthine, la deuxième donne dans les mêmes circonstances de l'alizarine. Il est utile de faire remarquer que ce caractère, qui pourrait fort bien être général pour les anthraquinones proprement dites, n'appartient plus à l'un de leurs dérivés que j'ai étudié récemment, la pseudopurpurine, qui est l'acide purpurocarbonique $C^{12}H^4(HO)^3(COHO)(C^2O^2)$. Quoique les trois hydroxyles soient contenus dans un seul groupe C^6H^4, les agents réducteurs n'agissent pas en le ramenant à un dérivé de bioxyanthraquinone, mais en font un produit plus hydrogéné, régénérant à l'air la pseudopurpurine. Ici l'introduction du groupe COHO dans la molécule a augmenté la stabilité du groupement trois fois hydroxylé.

LE TÉLÉPHONE QUI S'ENTEND A DISTANCE;

Par M. A. RIGHI.

Je fis mes premiers essais à la fin de l'année passée, et, le 14 mars 1878, je montrais mon appareil en action à l'Académie des Sciences de Bologne.

Comme dans presque tous les téléphones connus, le récepteur est, à peu de chose près, un appareil de Bell; il en diffère seulement en ce que l'aimant est plus gros et plus puissant, et que la lame de fer est fixée au milieu d'une membrane en papier parchemin, tendue au fond d'un large entonnoir. Cette disposition donne des sons très-nets et très-forts; mais on pourrait de même avoir

(1) Seuberlich, *Berichte*, t. X, p. 39 (7 janvier 1877).

d'assez bons effets avec le téléphone ordinaire de Bell, ou en mettant, au lieu de la membrane, une planchette de bois mince.

Le transmetteur est tout à fait différent; il contient une poudre conductrice plus ou moins pressée par le corps vibrant. Sa conductibilité variant avec la pression, l'intensité du courant qui la traverse variera en rapport avec les vibrations, et le récepteur, mis dans le même circuit, reproduira les sons. Il est bon de s'arrêter sur les avantages que présente l'usage des poudres conductrices.

Si le courant d'une pile passe par un galvanomètre et par une poudre contenue dans un tube de verre, on peut aisément démontrer que l'intensité du courant dépend du tassement de la poudre; car, si avec un piston métallique à vis on comprime la poudre, la déviation augmente dans le rhéomètre.

Quelle que soit la nature de la poudre, si elle est très-grossière, les variations d'intensité sont petites et irrégulières. Si, au contraire, elle est très-fine, l'intensité du courant croît avec la pression, régulièrement et avec continuité. Mais, lorsqu'on ramène le piston à sa position primitive, on a des effets différents, selon la nature du corps en poudre dont on fait usage. Ainsi l'argent en poudre impalpable, après avoir été comprimé, conserve en partie le nouvel arrangement de ses particules, et il peut se faire que le piston ne touche plus la poudre lorsqu'il est dans une position dans laquelle auparavant le courant était fermé. Au contraire, avec de la plombagine en poudre très-fine, lorsqu'on diminue la pression, ce courant reprend les intensités qu'il avait dans les mêmes positions du piston. lorsque la pression allait en augmentant. Les autres poudres se comportent d'une manière plus ou moins semblable à l'argent et à la plombagine.

Je ne sais par quelle force la poudre tend à reprendre l'arrangement primitif lorsqu'on diminue la pression; on

peut l'appeler *élasticité de tassement* (*elasticità d'assettamento*). La possibilité de transmettre avec certaines poudres des sons très-aigus montre que cette élasticité est assez forte pour que la poudre reprenne rapidement l'arrangement qu'elle avait avant d'être comprimée. Peut-être cette élasticité de tassement, qui est parfaite dans certaines poudres, est-elle due à l'élasticité des atmosphères de gaz qui adhèrent aux parcelles de la poudre.

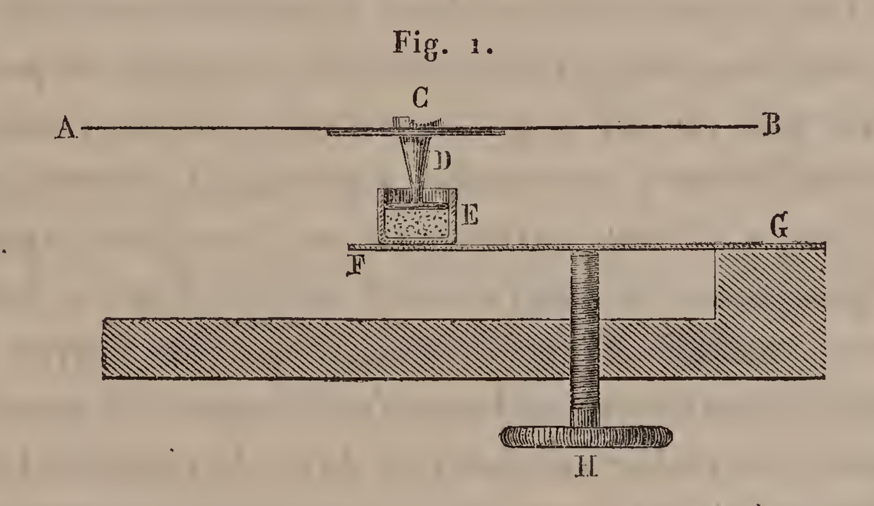
On sait qu'il y a des corps solides qui agissent d'une manière analogue aux poudres, et qu'on les a appliqués à la construction des transmetteurs téléphoniques : tels sont le charbon de cornue, le fer, le graphite. Dans ces corps, les variations de conductibilité, qu'on peut obtenir par pression, sont moindres que dans les poudres; mais, en tout cas, elles doivent être produites par des mouvements extrêmement petits du corps vibrant. Des sons très-forts ont pour conséquence que la pièce métallique qui comprime le charbon s'en détache périodiquement tout à fait, ce qui produit de forts bruits dans le récepteur, qui empêchent de bien entendre. Pour que le circuit ne soit pas ouvert par les vibrations, il faut augmenter la pression exercée sur le charbon ou diminuer la mobilité du corps vibrant qui le comprime; mais alors on a une perte très-notable dans l'intensité des sons, d'où la nécessité d'un réglage fréquent au moyen d'une vis. En outre, il peut se faire que des bruits très-forts et désagréables se produisent par des parcelles qui se détachent du charbon pendant les vibrations. De fait, avec cette sorte de téléphones, comme avec ceux de Bell, il faut approcher ce récepteur de l'oreille pour entendre les phrases transmises.

Avec la poudre conductrice on évite ces inconvénients; elle est extrêmement plus souple que le charbon, et l'on peut faire agir sur elle un corps très-facile à faire vibrer, et dont les vibrations aient beaucoup d'amplitude, sans que le circuit s'ouvre; et, comme les variations de résistance

de la poudre sont très-grandes, les sons reproduits par le récepteur sont très-intenses.

Dans mon transmetteur, c'est une membrane de papier parchemin qui vibre par l'effet des ondes sonores; mais on pourrait faire usage d'une lame métallique ou d'une planchette de bois. A la membrane AB est fixée une pièce métallique CD, dont la surface inférieure est plane, et qui

Fig. 1.



s'appuie sur la poudre contenue dans un dé E. Le ressort FG porte le dé E, et sa force élastique est réglée par une vis H. Une fois réglée la pression de la poudre, ce qui est très-facile, l'appareil peut servir longtemps, sans plus y toucher.

Si dans le circuit d'une pile on met un galvanomètre et le transmetteur qu'on vient de décrire, et si, avec le doigt, on comprime en C dans la direction CD, on voit que l'aiguille reste presque stationnaire. En effet, le ressort FG se plie, et la pression de la poudre ne varie presque pas. Cela prouve que les chocs, les secousses, les déformations du bois de l'appareil ne peuvent pas rendre nécessaire un réglage par la vis H [1]. Mais, si le ressort cède à une pression continuelle, il reste au contraire presque immobile par inertie pendant les mouvements vibratoires de la mem-

[1] Plusieurs transmetteurs, transportés par chemin de fer de Paris à Bologne, fonctionnèrent très-bien à l'arrivée, sans qu'il fût besoin de toucher à la vis de réglage.

brane, et dès lors ces mouvements produisent des variations de pression dans la poudre.

Toute poudre conductrice peut servir, plus ou moins bien, dans un transmetteur ; mais celle qui m'a donné les meilleurs résultats est un mélange de charbon ou de plombagine et d'argent en poudre très-fine. Les effets qu'on obtient dépendent beaucoup de la qualité de la plombagine.

Pour correspondre entre deux postes, il faut dans chacun un transmetteur et un récepteur, et quelque part une pile. Une pile de un à quatre couples Bunsen suffit; on peut leur substituer un nombre équivalent de couples Leclanché ou de tout autre système. Les trois appareils sont disposés dans un seul circuit, avec la ligne et la terre. Il est bon toutefois d'ôter du circuit, par un moyen quelconque, le transmetteur, lorsqu'on écoute; ce serait évidemment une résistance inutile dans le circuit. En tout cas, celui qui écoute peut à tout moment interrompre celui qui parle, pour transmettre à son tour des sons ou des mots.

L'intensité des sons que donne le récepteur dépend de l'intensité du courant et de la résistance totale du circuit. Avec deux ou trois kilomètres de ligne et quatre petits couples Bunsen, la voix d'une personne qui parle à l'un des postes s'entend dans l'autre à 2 ou 3 mètres du récepteur. Le chant et les sons d'instruments musicaux s'entendent parfaitement à 8 ou 10 mètres de distance, ou plus encore. En mettant, dans le poste où l'on doit écouter, deux récepteurs ou un plus grand nombre, on réussit à faire entendre les sons et les mots à un très-grand nombre de personnes à la fois [1].

---

[1] Le soir du 27 avril 1878, avec deux récepteurs qui avaient été disposés dans une des salles de la Société d'encouragement de Milan, plus de 500 personnes purent en même temps entendre les sons et les voix produits dans une station éloignée. De même, le soir du 27 août 1878, pendant la Conférence de M. le professeur Cornu, dans le grand Amphi-

Pour transmettre des phrases ou des sons quelconques, il n'est pas nécessaire de les produire tout près du transmetteur. On entend encore à l'autre bout de la ligne des mots prononcés à plusieurs mètres de distance du transmetteur.

On obtient des effets vraiment remarquables avec des lignes de plusieurs dizaines de kilomètres [1]; mais avec des bobines d'induction on pourra vaincre des résistances beaucoup plus grandes.

Pour cela, il faut avoir en chaque poste : 1° un transmetteur; 2° un récepteur; 3° une bobine d'induction; 4° une pile. Le fil gros de la bobine, le récepteur et le transmetteur (lorsqu'on transmet) forment un circuit fermé avec la pile. Le fil fin de la bobine communique en chaque poste avec la ligne par l'un de ses bouts et avec la terre par l'autre. Cela étant, les variations d'intensité que le transmetteur produit dans le circuit d'un des postes donnent naissance à des courants induits dans le fil fin de la bobine respective, qui se propagent par la ligne jusque dans le fil fin de la bobine de l'autre poste, et là, par induction de deuxième ordre, déterminent des variations d'intensité dans le courant local, et par conséquent dans le récepteur. De cette manière, celui-ci reproduit les sons. La voix d'une personne qui parle s'entend à 2 mètres environ du récepteur, même lorsque dans la ligne on met des résistances de plusieurs centaines de kilomètres;

---

théâtre du Conservatoire des Arts et Métiers à Paris, tout le monde put entendre en même temps les chants et les sons qu'on produisait dans une chambre éloignée et qui étaient reproduits par deux récepteurs suspendus dans l'amphithéâtre.

(1) Le soir du 7 avril 1878, je fis une expérience avec la ligne télégraphique de Bologne à Ferrare, qui a environ 47 kilomètres de longueur. Le nombreux auditoire qui était à chaque bout de la ligne put entendre parfaitement et dans toute la pièce en même temps les sons, les mots et les chants produits au bout opposé. Dans les expériences faites à Bologne, Ferrare, Milan, Pavie et dernièrement à Paris, à la Société de Physique, à l'Académie des Sciences, à l'Exposition, à la Société pour l'avancement des Sciences, la résistance de la ligne était beaucoup moins grande.

les sons plus intenses des instruments s'entendent beaucoup plus loin. Toutefois il ne faut pas oublier la différence qu'il y a entre l'effet des résistances artificielles et celui des lignes véritables, eu égard, en particulier, à l'isolement imparfait de ces dernières.

La clarté et l'intensité des sons qu'on obtient du téléphone qu'on vient de décrire permettent d'espérer d'utiles applications, tant dans les usages civils que dans les armées.

APPAREIL POUR EXPÉRIMENTER L'ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES PLANTES VIVANTES;

Par M. CELI.

L'appareil consiste en une grande cloche dans laquelle on fait arriver l'électricité obtenue de la façon suivante :

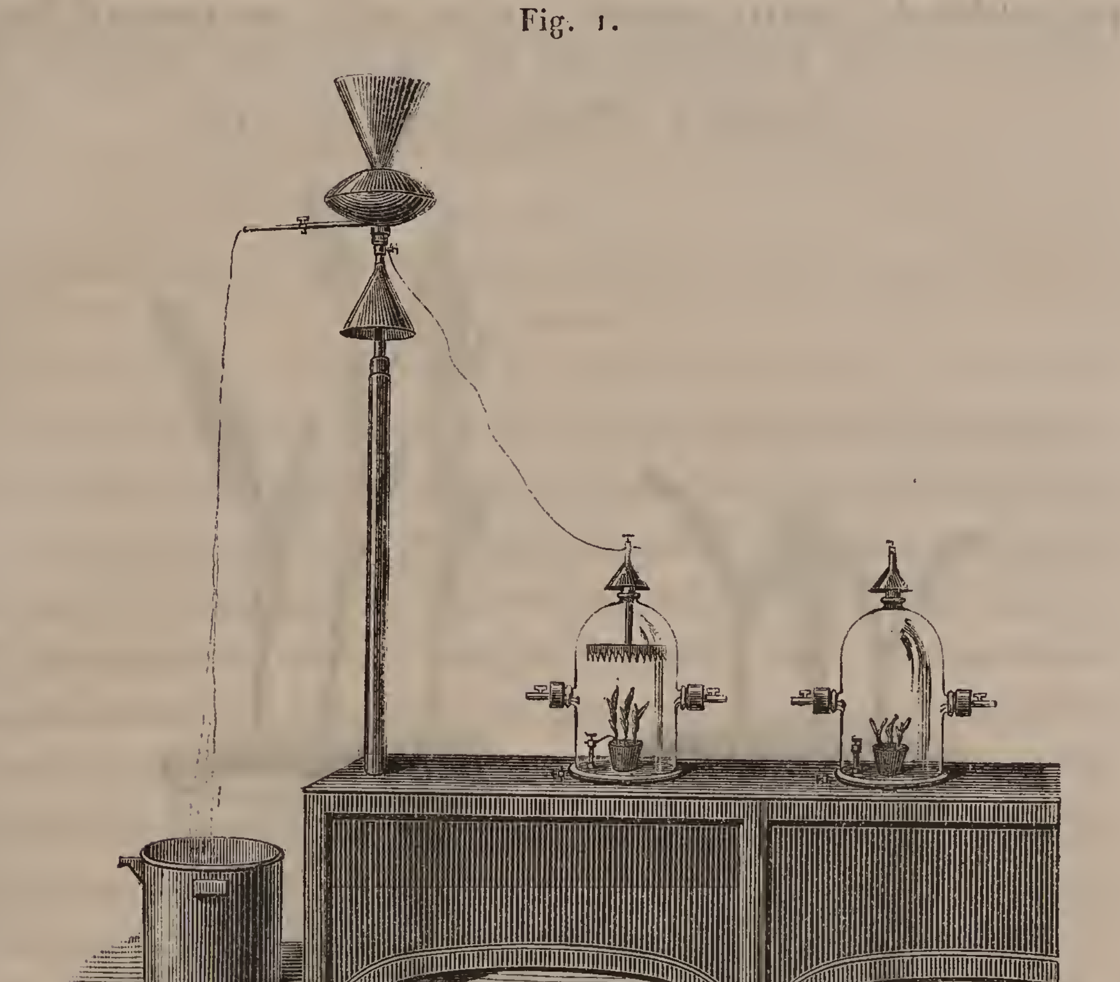
On place un vase métallique sur un support de 2 mètres de haut, où il est isolé pour que l'électricité ne se perde pas. On remplit ce vase d'eau. Quand on laisse l'eau s'écouler par un tube bien étroit, le vase se charge continuellement d'électricité, positive en temps ordinaire, c'est-à-dire l'électricité atmosphérique étant positive; il se charge au contraire d'électricité négative dans les cas peu fréquents où l'électricité atmosphérique est négative.

Ces phénomènes, que M. Palmieri appelle de la *veine liquide descendante,* furent découverts et étudiés par lui en 1850 et décrits dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Naples.

Dans ces derniers temps, M. Thomson a cru pouvoir se servir de ces faits pour mesurer la tension électrique de l'air. Un fil métallique est fixé à ce vase que nous appelle-

rons *collecteur*; il pénètre dans l'intérieur d'une cloche de verre où il se relie à une couronne de pointes métalliques très-aiguës (*fig.* 1), destinées à distribuer l'électricité. On place sous cette cloche les plantes dans des vases qui sont en communication avec le sol. Pour fermer hermétiquement, on fait poser la cloche sur une plaque de verre rodée; elle

Fig. 1.



porte des tubulures par lesquelles on peut faire entrer et sortir l'air au moyen d'une trompe.

D'autres plantes identiques sont placées sous une cloche semblable à la première et de même capacité, mais dans laquelle ne pénètre pas l'électricité atmosphérique.

Le 30 juillet dernier, on sema trois grains de maïs en prenant des grains de poids égaux pour chaque cloche et

de la même terre. De plus, chaque vase reçut la même quantité d'eau.

Le 1er août, les graines commencèrent à germer pendant deux jours; l'accroissement fut à peu près le même dans les deux cloches.

Le troisième jour les plantes de la cloche, dont l'air était électrisé, commencent à se développer plus rapidement que celles de l'autre cloche. Le 10 août, on mesure les


Fig. 2.



plantes, qui ont les dimensions suivantes, prises de la base de la tige à l'extrémité des feuilles supérieures:

Plantes dans l'air électrisé.	$0^m,17$
Plantes dans l'air non électrisé.........	$0^m,08$

Cette différence est rendue apparente par la *fig.* 2.

Le professeur P. Palmieri a entrepris, au laboratoire de l'École supérieure d'Agriculture, des recherches relatives à la composition de l'air dans chacune des deux cloches, et à celle des plantes obtenues dans les conditions ci-dessus énoncées.

DU SPECTRE SOLAIRE ET DE SON INFLUENCE SUR LA VISION DANS LES INSTRUMENTS D'OPTIQUE;

(Extrait du *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault* [1]).

On est convenu de donner le nom de *spectre secondaire* au phénomène de dispersion qui persiste lorsqu'on cherche à compenser l'action d'un milieu sur la lumière par celui d'un autre milieu. Le spectre secondaire peut être considéré comme un spectre ordinaire replié sur lui-même avec condensation de lumière aux environs du repli. Quand on cherche à le produire correctement par deux prismes de crown et de flint achromatisés l'un par l'autre, on constate qu'il se termine brusquement à une extrémité, et qu'à l'autre il finit en mourant, comme le spectre ordinaire.

La raison de cette dissymétrie provient de ce que, indépendamment de leur intensité propre, les rayons de réfrangibilités moyennes sont condensés au voisinage de la direction limite correspondant au maximum de déviation,

---

[1] *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault*, publié par Mme Ve FOUCAULT, sa mère, mis en ordre par M. GARIEL, ingénieur des Ponts et Chaussées, professeur agrégé de Physique à la Faculté de Médecine de Paris, et précédé d'une Notice sur les OEuvres de L. Foucault, par M. J. BERTRAND, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. Un beau volume in-4, avec un atlas de même format contenant 19 planches gravées sur cuivre; 1878. Paris, Gauthier-Villars.

tandis que les rayons de réfrangibilités extrêmes, de moins en moins déviés, vont en se désunissant à mesure que leur intensité propre diminue. Ainsi, vers l'extrémité la plus déviée où viennent s'accumuler les rayons moyens, tout concourt à augmenter l'intensité du spectre secondaire et à constituer un faisceau efficace qui domine sur le reste et résume la presque totalité du faisceau primitif. En ce point, où viennent s'accumuler la plus grande partie des rayons par le fait de l'existence d'un maximum de déviation, il y a formation d'une teinte résultante qui diffère du blanc par l'absence des rayons qui composent tout le reste du spectre secondaire; cette teinte du faisceau efficace est variable avec la région du spectre où la combinaison des deux milieux détermine le maximum de déviation; mais, dans les conditions ordinaires de l'achromatisme, le centre des rayons efficaces est pris dans la région la plus éclairante du spectre, ce qui donne pour l'extrémité brillante du spectre secondaire une teinte jaune verdâtre fortement lavée de blanc. L'autre extrémité de ce spectre est évidemment formée de la superposition du rouge et du violet qui donnent du pourpre, en sorte qu'on peut se faire une idée assez rapprochée de la distribution des teintes dans le spectre secondaire, en se figurant une extrémité d'un jaune verdâtre clair, très-vif, l'autre extrémité d'une teinte pourpre sombre, et entre deux une dégradation établissant la transition comme teinte et comme intensité.

Telle est donc la constitution du spectre secondaire, ainsi qu'il résulte généralement des actions successives et opposées de deux milieux différents sur la lumière blanche. Pour passer de cette notion simple à l'application précise des apparences qui se montrent dans le champ des lunettes achromatiques, il suffit de considérer que la série des foyers qui donnent l'image d'un point affecte la même distribution que la série des teintes dans le spectre secondaire. Si, par exemple, on dirige vers quelque étoile une lunette achro-

matisée par la combinaison ordinaire de deux verres en crown et en flint, parmi tous les rayons émanés de l'étoile, il y aura un groupe formé des rayons moyens du spectre qui donnera, suivant l'axe de l'instrument, une image dominante de couleur jaune verdâtre. A une certaine distance, les rayons extrêmes du spectre, rouge et violet, formeront une image d'une teinte pourprée sombre, et entre deux viendront se placer une infinité d'images de teintes et d'intensités intermédiaires. Si maintenant on vient à considérer cet ensemble avec un oculaire, la mise au point aura lieu naturellement sur l'image formée par les rayons dont l'intensité domine, laquelle paraîtra entourée d'une auréole formée par la superposition de tous les autres rayons, dont les cônes convergents sont interceptés par le plan de l'image principale. C'est ainsi qu'au foyer des lunettes achromatiques l'image d'un point blanc est formée d'une image centrale jaune verdâtre, entourée d'une auréole dont l'extrême limite est d'un bleu pourpre d'une intensité décroissante, et dont les zones intermédiaires présentent toutes les teintes et toutes les intensités intermédiaires.

Cette image d'un point, telle qu'elle se forme au foyer des lunettes achromatiques, participe, comme on voit, à toute la complication de constitution du spectre secondaire; comme lui, elle présente à considérer un groupe de rayons efficaces, formé par les rayons de réfrangibilité moyenne, condensés en vertu du maximum de déviation. Ce sont ces rayons efficaces qui font en quelque sorte tous les frais de l'image qu'on observe et des détails que l'observation y cherche. Ces rayons sont suivis à distances variées par les différents couples de rayons diversement colorés qui ne convergent pas au même point et que l'on considère volontiers comme étant au moins inutiles à la vision. Le fait est que l'on comprendrait difficilement comment des rayons disséminés dans une image en dehors des points homologues de ceux qui les ont émis dans l'objet pourraient

ne pas nuire à la perfection de la vision, et, si dans les lunettes les rayons réfractaires à l'achromatisme ne nuisent pas davantage aux observations, cela semble conduire à conclure que leur somme d'intensité est négligeable par rapport à celle des rayons utiles.

Telle est, du moins, l'opinion que je m'étais faite et que j'ai conservée jusqu'au jour où une observation remarquable est venue changer ma manière de voir.

C'était en 1860. Je venais de terminer un télescope de $0^m,33$ de diamètre, et j'avais la certitude que toute la surface du miroir contribuait efficacement à la formation du foyer optique. En même temps on venait d'achever, dans la maison Secretan, une lunette achromatique de même dimension que l'on destinait à l'Observatoire, et qui, soumise à mes procédés d'examen, laissait entrevoir quelques défauts dans la figure des surfaces. En outre, comme dans toute lunette de grande dimension, l'achromatisme était loin de faire disparaître toute dispersion sensible. J'avais donc deux raisons de penser que, pour l'effet optique, le télescope l'emporterait franchement sur la lunette, et que l'occasion serait toute favorable aux instruments à réflexion. Mais, contrairement à mes prévisions, je dus reconnaître que, sous certain rapport, la lunette se montrait manifestement supérieure au télescope. A quoi pouvait tenir cette différence qui, depuis, s'est confirmée en mainte circonstance? Elle tenait précisément à l'influence du spectre secondaire qui, par défaut d'achromatisme, intervenait dans la formation des images au foyer de la lunette. Le télescope, au contraire, était trop parfaitement achromatique, et c'est de là seulement que provenait son infériorité relative.

Pour concevoir comment un défaut d'achromatisme peut être favorable à la sensibilité de certains détails, il faut d'abord bien distinguer deux sortes de détails : 1° ceux qui échappent à la vue par leur petitesse angulaire; 2° ceux

qui sont difficiles à percevoir par défaut de contraste. Quand il s'agit de distinguer l'un de l'autre deux points dont la distance sous-tend un angle d'une petitesse déterminée, ce qu'il faut à l'instrument, c'est une perfection optique absolue, et, dans ce cas, un télescope parfait vaudra toujours mieux qu'une lunette de même ouverture. Tel est le cas où il s'agit de séparer des étoiles doubles. Mais, quand on veut arriver à saisir des différences de nuance ou d'éclat dans des parties contiguës d'un objet dont la visibilité ne dépend plus des dimensions angulaires, il peut arriver et il arrive ordinairement que la lunette convienne précisément à cause de l'imperfection de l'achromatisme; l'explication ne relève plus alors des seuls principes de l'optique, mais bien des propriétés physiologiques des organes de la vision.

On démontre que l'œil n'est guère sensible à une différence d'intensité inférieure au $\frac{1}{60}$ de l'éclat d'un objet observé. Si des ombres sont projetées sur un écran et que ces ombres correspondent à une diminution de lumière moindre que $\frac{1}{60}$, ces ombres pourront passer inaperçues. Mais si, quoique très-faibles, ces ombres ont une nuance propre et différente de celle du reste de l'écran, elles pourraient devenir visibles, quoique différant très-peu du fond en intensité absolue. Tel est le principe qui donne l'avantage aux lunettes, par suite du défaut d'achromatisme.

En effet, supposons qu'avec une mire très-déliée on ait tracé sur un tableau blanc des bandes d'un gris très-faiblement perceptibles. En plaçant cet objet au loin et en l'observant avec un télescope, on aura une image dans laquelle les bandes se juxtaposent en gardant leurs rapports d'intensité réelle. Mais qu'on fasse l'observation avec une lunette achromatisée par les procédés ordinaires, et l'on reconnaîtra, par une discussion attentive, que dans les images contiguës de deux bandes d'intensités différentes il y a un contraste qui provient non-seulement des différences d'intensité, mais qui s'exalte encore par l'opposition des

teintes propres du spectre secondaire. Si une bande claire est placée auprès d'une bande sombre, non-seulement cette bande conservera dans l'image un excès d'intensité, mais, de plus, elle prendra une couleur jaunâtre qui tranchera avec la teinte violacée de la bande juxtaposée qui, dans la nature, ne diffère que par un moindre éclat.

Ce résultat est surtout sensible quand on observe les bandes de Jupiter. Pour peu que l'on emploie un grossissement de 300 ou 400, ces bandes ont assez de largeur pour que leur invisibilité ne dépende plus de leurs dimensions angulaires. Mais, assurément, elle dépend encore du plus ou moins de différence d'intensité de ces bandes et du corps de la planète. Or, il m'a toujours semblé que, vues dans une lunette même médiocre, les bandes de Jupiter paraissent plus fortement accusées que dans le meilleur télescope à réflexion : c'est que le télescope les montre telles qu'elles sont, tandis que la lunette les colore en bleu, en même temps qu'elle jette une teinte jaunâtre sur la planète même.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE AVEC LA PILE A CHLORURE D'ARGENT ([1]).

Par MM. WARREN DE LA RUE et Hugo W. MULLER.

(Extrait par M. Mascart.)

DEUXIÈME PARTIE ([2]).

Décharge dans les tubes à gaz raréfiés.

Les recherches que nous avons poursuivies depuis plus de trois ans apporteront sans doute plusieurs faits nouveaux pour la solution du problème que soulève le beau phénomène de la stratification produite par les décharges électriques dans les tubes à gaz raréfiés. Ce phénomène, signalé d'abord par M. Abria en 1843, puis observé d'une manière tout à fait indépendante par sir William Grove en 1852, a, depuis cette époque, attiré l'attention d'un grand nombre de physiciens([3]). Notre excellent ami, feu M. Gassiot, à l'aide d'une bobine d'induction d'abord, puis au moyen d'une pile à potentiel moins élevé que celle que nous employons, a obtenu des résultats d'un grand intérêt, que nous avons confirmés pour la plupart

---

([1]) *Phil. Trans. of the R. S. of London,* Part I, vol. CLXIX, p. 155.

([2]) Voir pour la *Première Partie*, t. XIII, p. 433.

([3]) M. Abria, opérant avec la décharge d'une bobine d'induction, obtint, dans un tube qui renfermait de l'air à la pression de 2 millimètres, une aigrette qui partait du pôle positif et ne s'éclairait pas tout à fait jusqu'au pôle négatif (une pointe) où se trouvait un intervalle obscur; et il ajoute : « De plus, cette flamme ou aigrette qui part du pôle positif présente, notamment à sa partie supérieure (en supposant la pointe négative en haut), des zones alternativement obscures et lumineuses. Ces zones sont concaves vers la boule quand la pointe (négative) est rapprochée de cette dernière; elles deviennent convexes vers la boule lorsque la pointe en est très-écartée. » (*Ann. de Chimie et de Physique,* t. VII, p. 447.)

par nos propres expériences. D'autre part, c'est pour nous une grande satisfaction de citer les recherches analogues que poursuit M. Spottiswoode par l'emploi d'une bobine d'induction et de la machine de Holtz, et pour lesquelles il a employé récemment des condensateurs de grande capacité, comme ceux que nous avons décrits dans la première Partie de ce travail. Si, par des voies différentes, nous arrivons aux mêmes résultats, cette concordance servira à donner plus de valeur à nos travaux individuels.

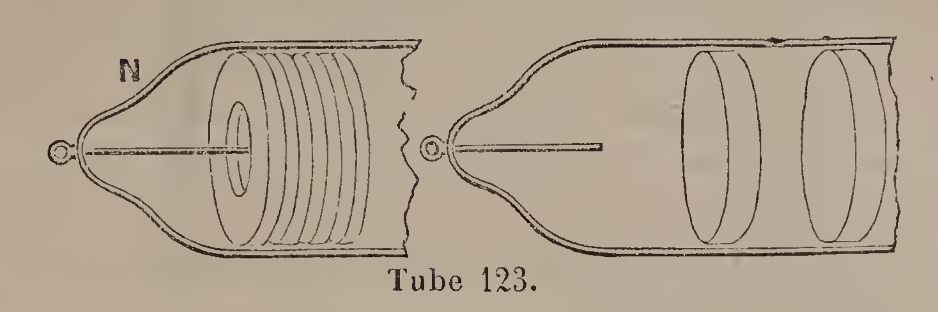
Une théorie ne peut être fondée que sur des résultats numériques parfaitement définis ; nous avons fait de grands sacrifices pour donner aux expériences ce caractère de précision. Nous avons perdu un grand nombre de tubes très-beaux par la fusion des fils ou par la décharge brusque des condensateurs ; mais peu à peu, à l'aide d'appareils spécialement construits pour résister aux potentiels élevés avec lesquels nous opérions, il nous a été possible d'obtenir des mesures exactes de toutes les quantités physiques qui interviennent dans les expériences.

Une des plus grandes difficultés que présente l'étude des décharges dans les gaz raréfiés tient à ce que les tubes, au bout d'un temps très-court, se modifient d'une manière complète et permanente. Nous croyons que ces changements se produisent plus rapidement avec la pile, à cause de l'intensité du courant, qu'avec les bobines d'induction ; mais le fait paraissait bien connu du D[r] Geissler, de Bonn, qui, dans une visite à notre laboratoire, nous apporta des tubes n'ayant pas encore servi (des tubes vierges, comme il les appelle), lesquels présentaient les plus beaux phénomènes, mais les perdaient en peu d'instants d'une manière définitive.

Par exemple, le tube 123 (cyanogène) relié avec la pile donna des strates qui le remplissaient complétement, sans laisser d'espace auprès du pôle négatif, et dont quelques-unes entouraient le fil lui-même, comme on le voit à gauche

de la *fig.* 1 ; mais, au bout de quelques secondes, les strates s'élargirent, comme l'indique le dessin de droite, en même temps que d'autres changements se manifestaient, et il fut

Fig. 1.

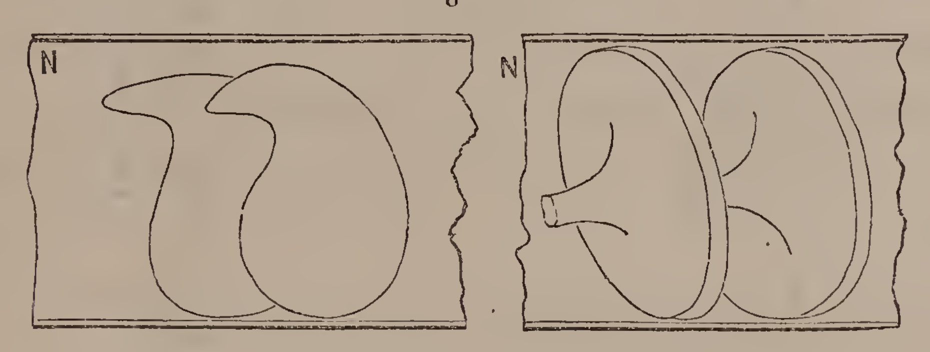


Tube 123.

ensuite impossible de reproduire les premières phases du phénomène.

Un tube contenant de l'azote (*fig.* 2) donna d'abord des

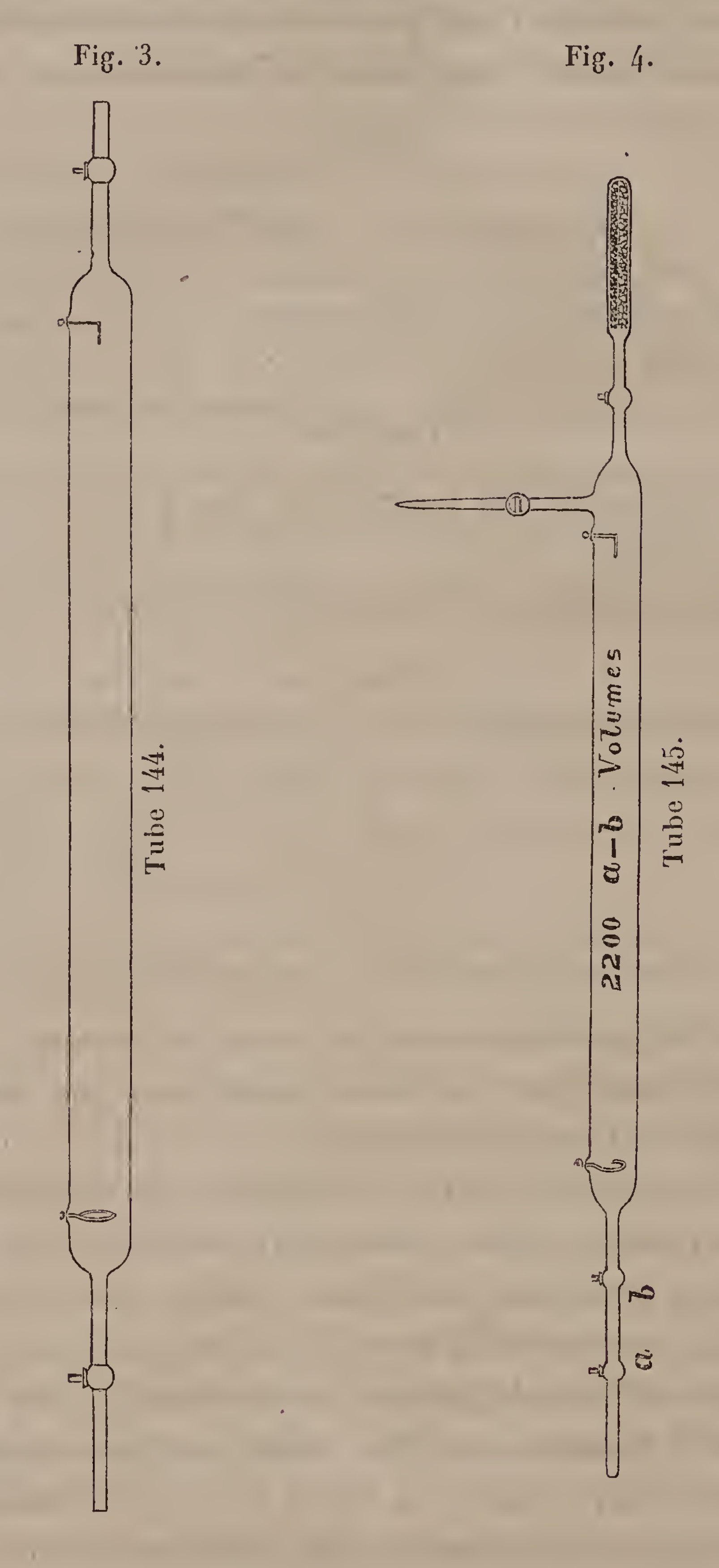
Fig. 2.



lueurs en forme de cornues, puis des entonnoirs qui disparurent à leur tour et furent remplacés par les strates habituelles en forme de disques.

Les tubes fournis par les différents constructeurs, tels que le D[r] Geissler, MM. Alvergniat, de Paris, et M. Hicks, de Londres, nous ont causé une grande perte de temps sans nous permettre de reproduire les phénomènes dans des conditions bien définies, et nous avons pris le parti de les préparer nous-mêmes. Les tubes que nous employons sont munis d'un robinet de verre à chaque extrémité. Ils ont généralement 32 pouces de longueur et de 1,75 à 2 pouces de diamètre; les extrémités polaires sont en aluminium et écartées d'environ 29 pouces; l'une d'elles est enroulée en anneau, l'autre courbée à angle droit dans la

direction de l'axe du tube (*fig.* 3); nous avons observé,



en effet, que le phénomène change suivant que le pôle positif est sur l'anneau ou sur le fil. Après avoir fait le vide, rempli le tube à plusieurs reprises du gaz sur lequel

on veut opérer et observé les apparences qu'il présente à diverses pressions, on finit par obtenir, dans les mêmes conditions, des effets aussi identiques que le comporte la nature des phénomènes; on en prend alors une esquisse assez exacte et souvent même il est possible de les reproduire par la photographie.

Dans quelques cas, le tube était muni d'une chambre calibrée *ab* comprise entre deux robinets, comme celui que représente la *fig*. 4, où la capacité de la chambre était le $\frac{1}{2200}$ de celle du tube. Pour reproduire un phénomène déjà observé, on réduit la pression dans le tube à une valeur plus petite que celle qui lui correspond, puis on y laisse rentrer une ou plusieurs doses du gaz mesuré par la chambre calibrée à une pression déterminée et l'on arrive ainsi à obtenir la phase cherchée.

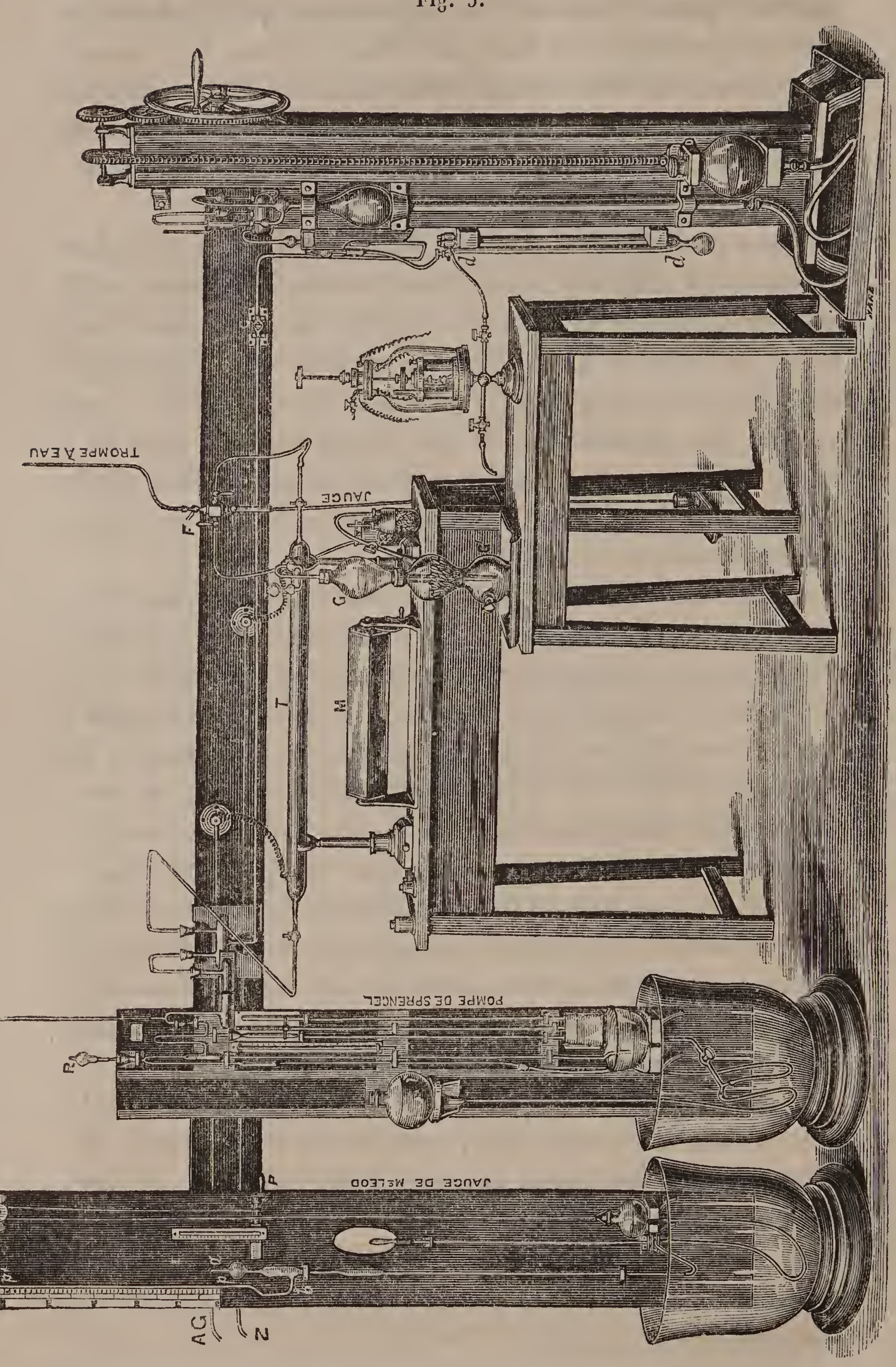
L'appareil qui nous a paru le plus avantageux pour faire le vide est représenté (*fig*. 5); il renferme trois des moyens d'aspiration employés successivement à mesure qu'on approchait davantage d'un vide absolu. D'abord une trompe à eau d'Alvergniat amenait la pression à 12 millimètres de mercure environ. A l'aide des robinets de verre, on pouvait ensuite faire communiquer le tube avec une pompe à mercure d'Alvergniat, puis avec une trompe de Sprengel : nous avons ainsi obtenu dans un tube de 32 pouces de long et de 2 pouces de diamètre une pression de 2 millièmes de millimètre seulement, c'est-à-dire de 2,6 millioniêmes d'atmosphère; ce vide était suffisant pour interrompre d'une manière absolue le courant de 8040 éléments.

L'appareil était en rapport avec une jauge de McLeod [1] qui permet d'évaluer des pressions de $0^{mm},00005$. Le principe de cette jauge consiste à prélever un volume déterminé de gaz qu'on amène à occuper une fraction assez petite du volume primitif pour que la pression soit

---

(1) *Phil. Mag.*, août 1874.

Fig. 5.



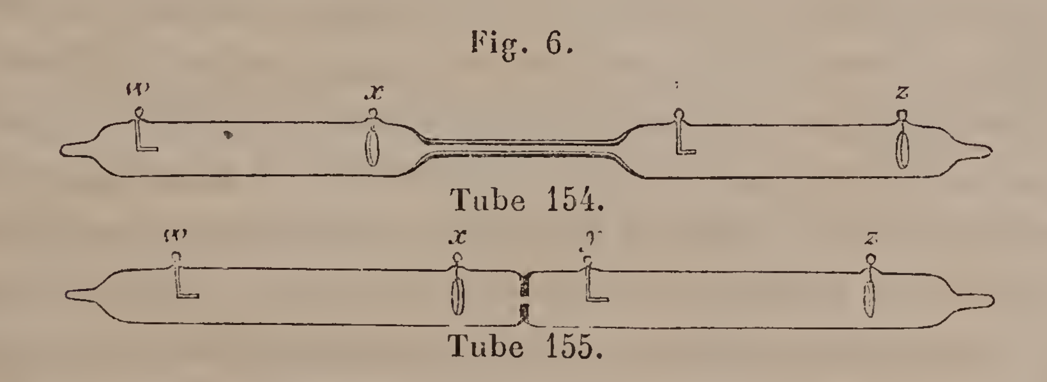
mesurable; un calcul très-simple ou une table permet d'en conclure la pression primitive.

La figure montre encore un miroir tournant M formé d'un prisme quadrangulaire dont les faces sont des glaces argentées. En donnant à ce miroir une vitesse plus ou moins grande et examinant le tube par réflexion, on peut déterminer si une décharge qui semble nébuleuse est réellement composée de strates, et si un phénomène en apparence stationnaire n'est pas accompagné de mouvements dans un sens déterminé. L'observation est encore plus facile quand on couvre le tube à sa partie inférieure d'un demi-cylindre de papier noir percé d'une fente longitudinale de $\frac{1}{10}$ de pouce environ. R est un radiomètre attaché à la pompe de Sprengel.

La résistance des tubes ne dépend pas seulement de la distance des extrémités, mais beaucoup aussi de leur diamètre : ainsi les tubes pour l'analyse spectrale, qui ont une portion capillaire, présentent généralement au courant de la pile une résistance beaucoup plus grande que des tubes larges notablement plus longs.

Pour étudier cette influence des étranglements, nous avons employé les tubes n°s 154 et 155 (*fig.* 6), qui ont à

Fig. 6.



peu près la même longueur, 16 pouces, et un diamètre intérieur de $\frac{15}{16}$ de pouce, et qui sont munis de sondes métalliques en anneau ou en crochets; le gaz restant était de l'acide carbonique. La portion capillaire du tube 154 avait $3^p,75$ de longueur et $0^p,125$ de diamètre; l'étranglement

du tube 155 était un trou de $0^p,125$ de diamètre dans un diaphragme en verre de $0^p,03$ d'épaisseur.

On a obtenu, par exemple, le 25 janvier 1878, les résultats suivants, en réunissant la sonde *z* avec le pôle + d'une pile et la sonde *w* à la terre.

SONDES OBSERVÉES.	TUBE 154.		TUBE 155.	
	Distance.	Différence de potentiel.	Distance.	Différence de potentiel.
y et *z*...............	4,25	75	5,25	81
x et *y* (étranglement).	5,75	138	2,375	32
x et *w*...............	4,375	118	5,25	146
z et *w* total..........	14,375	331	12,875	259

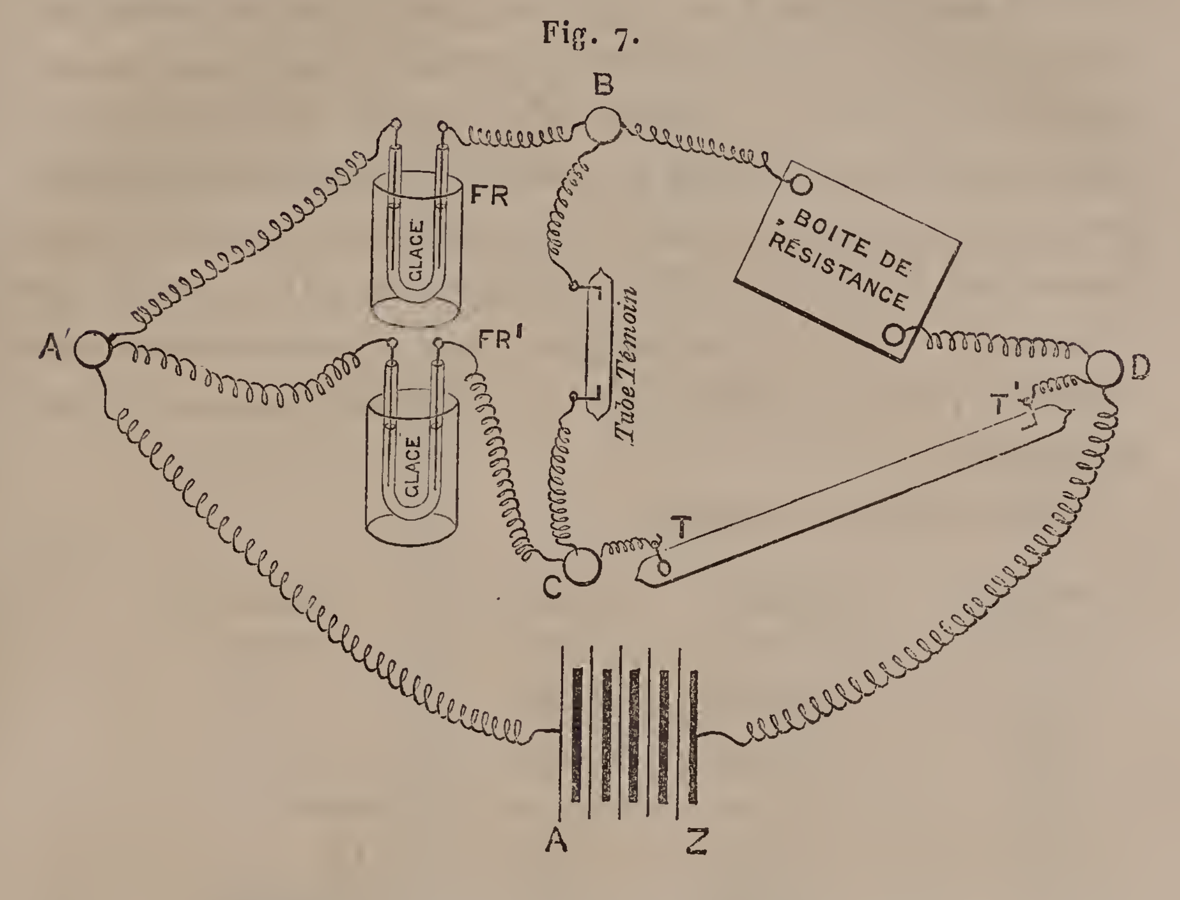
L'étranglement dans le tube 154 était 125 fois plus long que dans l'autre et cependant le rapport de la différence des potentiels est seulement égal à 4,31. Il est donc évident que l'effet principal est dû à la contraction du tube.

Le tube 145, dont nous avons déjà parlé (*fig.* 4), porte aussi à l'une de ses extrémités une chambre destinée à renfermer des substances absorbantes (éponge de palladium, charbon). Avec de l'hydrogène et une éponge de palladium, on a obtenu un vide qui ne laissait pas passer le courant d'une pile de 11 000 éléments. En absorbant de l'acide carbonique par la potasse, le vide fut assez parfait pour arrêter le courant de la même pile; mais, quand on fermait le circuit, il se formait un flux de lumière dans un sens et non en sens contraire.

Le diagramme suivant (*fig.* 7) représente la disposition employée d'abord pour mesurer la résistance des tubes. C'est un pont de Wheatstone dans lequel on a substitué un tube

à décharges [1] au galvanomètre, la différence de potentiel entre les points C et D éprouvant de telles variations

Fig. 7.



dans le cours des expériences que l'aiguille était projetée violemment.

Les deux côtés FR et FR' du parallélogramme sont formés par des tubes à liquide plongés dans de la glace fondante et dont la résistance est de 420 000 ohms ; sur le côté BD est une boîte de résistances variables et le tube à essayer TT' forme le quatrième. Les pôles de la pile sont reliés aux bornes A' et D. Si la boîte étalonnée offre une résistance plus grande ou plus faible que celle du tube à essayer, le tube témoin situé dans la diagonale BC s'illumine ; mais, lorsque l'équilibre est établi, toute lueur cesse dans ce tube. On n'a même pas tardé à reconnaître que le tube témoin peut être supprimé ; car, aussitôt que la résistance de la boîte dépasse un peu celle du tube TT', celui-

[1] Ce tube à décharges avait été choisi pour la facilité avec laquelle il laissait passer le courant de 440 éléments.

ci s'illumine par le passage du courant. Toutefois, après qu'un tube a commencé de s'illuminer, la lueur persiste généralement quand on diminue peu à peu la résistance de la branche voisine BD, ce qui prouve que la résistance du tube en fonction devient plus faible. D'autre part, si l'on supprime un instant le courant, il faut généralement, pour provoquer une nouvelle illumination du tube, introduire dans la branche BD une résistance plus grande que la première fois. Le tube reprend peu à peu ses conditions normales, mais quelquefois au bout de plusieurs jours seulement.

Voici quelques exemples :

Numéros des tubes.	Résistance initiale.	Résistance nouvelle.	Nature du gaz.
1.......	200000	250000	»
2.......	350000	500000	»
6.......	270000	500000	Azote.
42.......	15000	70000	Id.
71.......	80000	130000	Cyanogène.
81.......	150000	infinie	Acide carbonique.
95.......	700000	1000000	Fluorure de silicium.

Nous avons reconnu ensuite qu'il était plus convenable de déterminer les résistances des tubes, non par une mesure préliminaire, mais dans le cours même des observations sur la stratification, à l'aide d'un galvanomètre ou d'une mesure du potentiel : outre l'économie de temps, on obtient ainsi la résistance effective dans chaque circonstance particulière.

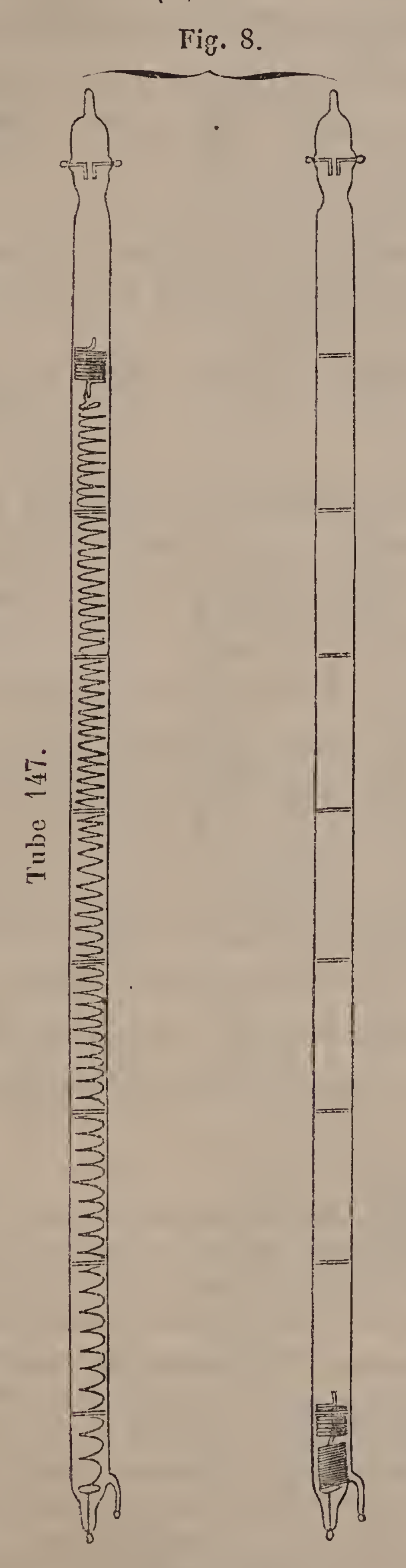
En étudiant par cette méthode un tube de Spottiswoode (*fig.* 8), de longueur variable [1], nous avons constaté qu'à pression constante la résistance du tube à gaz n'est

---

[1] Dans ces tubes, le fil soudé à l'une des extrémités est relié, par un ressort flexible, à une hélice d'un fil plus épais que l'on peut amener à une distance quelconque de l'autre extrémité du tube.

pas en raison inverse de la distance des extrémités, comme pour les fils conducteurs [1].

Fig. 8.



[1] Hittorf (*Pogg. Ann.*, t. 136; 1869, p. 1 et 197) a montré par diverses expériences que l'influence de la longueur du tube dépend du degré

Observations faites avec un tube (n° 25) *à sondes formées de* 12 *anneaux distants de* 1 *pouce et une pile de* 1200 *éléments.*

Nos des sondes..	1 et 3	1 et 4	1 et 6	1 et 7	1 et 8	1 et 9	1 et 10
Dist. relatives..	1	1,533	2,667	3,267	3,867	4,533	5,198
Résist. relatives.	1	1,035	1,109	1,109	1,274	1,368	1,417

Tube de Spottiswoode où la distance des électrodes variait de 7 *à* 49 *pouces; pile de* 3240 *éléments.*

Distances relatives....	1	1,86	2,71	3,57	4,43	5,29	6,14	7,00
Résistances relatives..	1	1,24	1,24	1,49	1,35	1,63	1,78	2,10

Ainsi, pour une distance cinq fois plus grande, la résistance devenait environ 1,43 dans le premier tube et 1,54 dans le second. La pression n'était pas connue, mais devait être voisine de 1 millimètre.

On a remarqué, en faisant ces expériences, que la résistance pour une distance donnée paraissait plus grande au voisinage du pôle négatif que dans les autres parties du tube; nous avons donc cherché à déterminer le potentiel sur les différentes sondes au moyen d'un électromètre très-délicat de Thomson-Becker, muni d'une plaque d'induction I (*fig.* 9) qu'on pouvait placer à une distance quelconque du quadrant situé au-dessous. Nous avons étudié, entre autres, un tube renfermant de l'acide carbonique

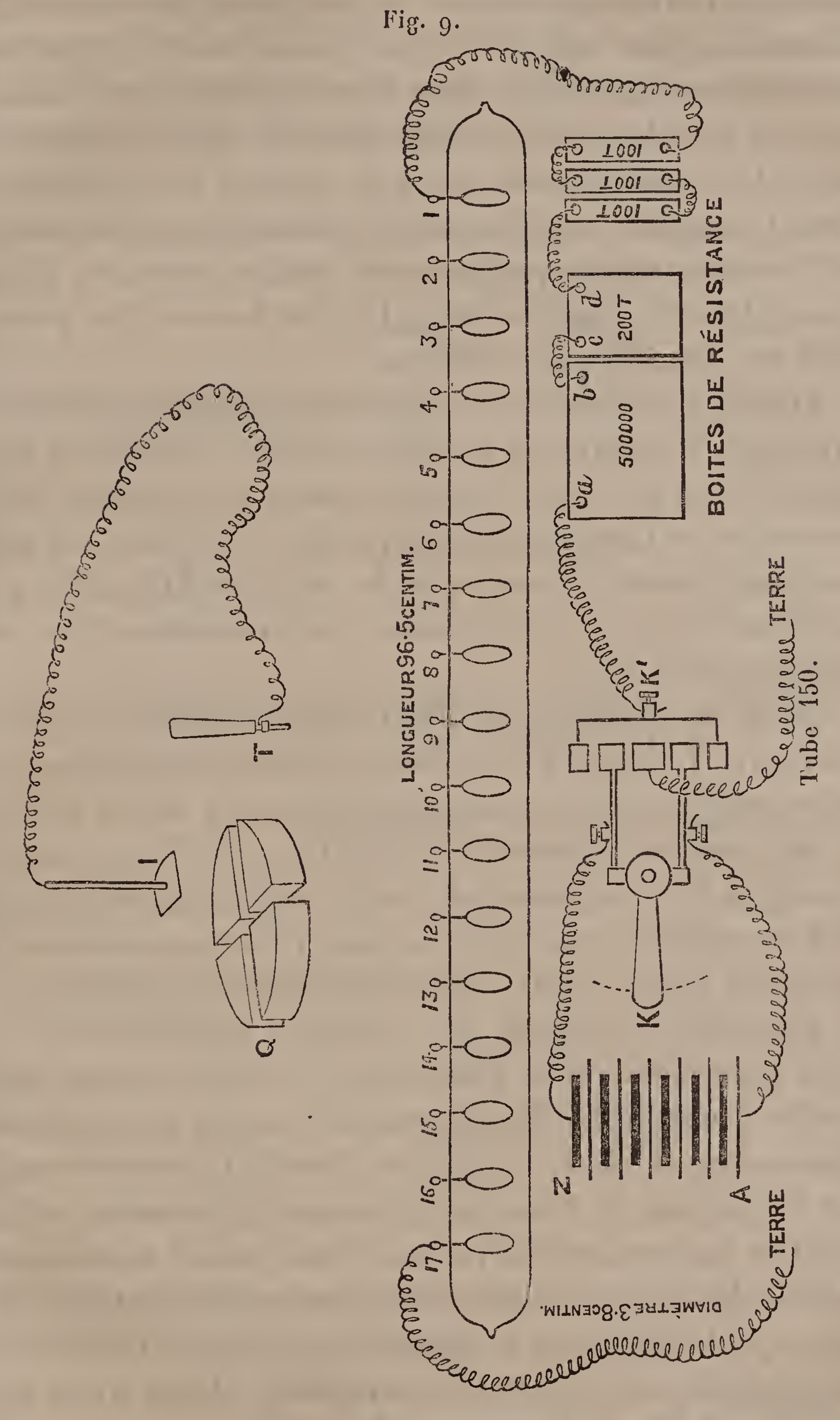
---

de raréfaction. Deux tubes, dont les longueurs étaient dans le rapport de 12 à 1, et qui communiquaient ensemble, ont été placés parallèlement entre eux, les pôles réunis deux à deux, et un galvanomètre pouvait être introduit dans le circuit de l'un ou l'autre. A des pressions notables, la décharge passait seulement par la plus courte distance, mais à la pression de $0^m,5$ les intensités des deux courants n'avaient pas de différence appréciable.

D'après Schultz (*Pogg. Ann.*, t. 135; 1868, p. 249), la différence de potentiel nécessaire pour produire la décharge entre deux électrodes est sensiblement proportionnelle à la distance, lorsque la pression est celle qui exige la moindre différence de potentiel; mais, pour une pression plus faible, la différence de potentiel nécessaire à la décharge augmente rapidement et l'influence de la distance des électrodes devient bientôt inappréciable.

(n° 150) qui était muni de dix-sept sondes en anneaux dis-

Fig. 9.



tants de 2 pouces. L'un des pôles de la pile communiquait avec le premier anneau, le dernier anneau et l'autre pôle de

la pile étant reliés à la Terre. La différence de potentiel maximum fut trouvée entre le dernier et l'avant-dernier anneau au pôle négatif; la plus grande ensuite, quoique notablement inférieure, était entre le dernier et l'avant-dernier du côté positif. Dans certains cas, la différence entre le second anneau du pôle négatif et le troisième était très-faible ou nulle, mais alors ce second anneau restait obscur, tandis que les autres étaient entourés d'une lueur. Dans le reste du tube, la distribution des potentiels est sensiblement uniforme.

Voici, par exemple, des expériences faites le 21 décembre 1877. On employa une pile de 2400 éléments et l'on ajouta dans le circuit des résistances convenables pour permettre de faire varier promptement l'intensité du courant sans interruption et aussi de mesurer l'intensité par un électromètre. Le diagramme des communications est indiqué par la *fig.* 9.

Le fil de l'anneau 17 étant enlevé d'abord, on touchait avec la goupille T, reliée au plateau d'induction, un point quelconque du conducteur depuis la borne K′ jusqu'au premier anneau 1 : la lecture de l'électromètre correspondait au *potentiel total, circuit ouvert,* puis le fil de terre était attaché à l'anneau 17 et l'on obtenait le *potentiel total, circuit fermé,* en touchant la borne K par la goupille T. Comme la résistance intérieure de ces piles est très-faible, la différence des deux lectures était à peine perceptible. On déterminait ensuite les potentiels des anneaux 1, 2, 3, ..., en les touchant successivement par la goupille T. Enfin on renversait le courant et l'on répétait les mêmes observations. Pour étudier le tube avec plus de détails, on abaissait le plateau d'induction I, de façon que la différence de potentiel des deux extrémités du tube donnât une déviation convenable. Après avoir mesuré, pour les deux courants, les différences de potentiel de plusieurs anneaux, on replaçait le plateau d'induction

dans sa position primitive et l'on répétait quelques-unes des premières observations comme contrôle. On changeait ensuite l'intensité du courant en altérant les résistances du circuit pour faire une nouvelle série de mesures dans le même ordre. Voici les résultats obtenus :

Ire SÉRIE. — *2400 éléments. — Résistance de 1 megohm. Tube* 150. — *Plateau d'induction à 2 pouces du quadrant.*

	Courant +.	Différences.	Courant —.	Différences.
Zéro	0		0	
Potentiel total (circuit ouvert)	160	1	194	
» (circuit fermé)	159		192	2
Potentiel à l'anneau 1	112	47	127	65
» » 2	102		102	
» » 14	32			
» » 15	26	112	19	127
» » 16	22		14	
» » 17	0		0	

IIe SÉRIE. — *Résistance de 800 000 ohms, plus une résistance liquide* (n° 3) *entre la première et l'anneau* 1.

	Courant + 1re Exp.	Courant + 2e Exp.	Différences moyennes.	Courant — 1re Exp.	Courant — 2e Exp.	Différences moyennes.
Zéro	0	0		0	0	
Potentiel total (circuit ouvert).	164	164	1	189	187	1
» (circuit fermé).	163	163		188	186	
» après les 800 000 ohms.	144	143	19,5	161	162	25,5
» à l'anneau 1	117	116	27	133	131	29,5
» » 2	"	108		"	"	
» » 3	"	102		"	"	
» » 4	"	95	116,5	"	"	132
» » 15	"	30		"	"	
» » 16	"	23		"	"	
» » 17	"	0		0	0	

IIIe SÉRIE. — *Le plateau d'induction fut abaissé de 2 pouces à* 1 ½ *pouce. Courant —.*

Anneaux	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Lectures	276	217	200	187	174	159	144	130	116	104	90	76	62	48	35	22	0
Différences	59	17	13	13	15	15	14	14	12	14	14	14	14	13	13	22	

La série III vérifie complétement ce qui a été dit plus haut sur la chute du potentiel le long du tube. On remarquera que, dans la première série, les nombres obtenus sont notablement plus grands avec le courant négatif qu'avec le courant positif. Ces différences peuvent être attribuées à une torsion du fil, mais elles tiennent surtout au défaut de symétrie électrique de l'électromètre; en tout cas, elles ne modifient pas sensiblement les conclusions suivantes :

Dans le premier cas, l'intensité du courant en webers est (les signes + ou — placés entre parenthèses indiquent que le tube est relié avec le pôle positif ou le pôle négatif de la pile)

$$C(+) = \frac{\frac{47}{160} \times 2400 \times 1,03}{1000000} = 0,0007261,$$

et

$$C(-) = \frac{\frac{65}{194} \times 2400 \times 1,03}{1000000} = 0,0008281,$$

et la différence de potentiel en volts (V) entre les deux extrémités du tube

$$V(+) = \frac{112}{160} \times 2400 \times 1,03 = 1730,$$

$$V(-) = \frac{127}{194} \times 2400 \times 1,03 = 1618.$$

On reproduirait les mêmes différences de potentiel si le tube était remplacé par des résistances métalliques R dont la valeur en ohms serait

$$R(+) = \frac{112}{47} \times 1000000 = 2\,383\,000,$$

$$R(-) = \frac{127}{65} \times 1000000 = 1\,954\,000.$$

Dans le second cas,

$$C(+) = \frac{\frac{19,5}{64} \times 2400 \times 1.03}{800000} = 0,0003674,$$

$$C(-) = \frac{\frac{25,5}{188} \times 2400 \times 1.03}{800000} = 0,0004190;$$

$$V(+) = \frac{116,5}{164} \times 2400 \times 1,03 = 1756$$

$$V(-) = \frac{132}{188} \times 2400 \times 1,03 = 1736;$$

$$R(+) = \frac{116,5}{19,5} \times 800\,000 = 4\,780\,000,$$

$$R(-) = \frac{132}{25,5} \times 800\,000 = 4\,142\,000.$$

On a donc, avec le courant positif,

	C.	V.	R.
Première série......	0,0007261	1730	2 383 000
Deuxième série. ...	0,0003974	1756	4 780 000.

Ainsi la valeur du potentiel reste sensiblement constante quand l'intensité du courant varie dans le rapport de 2 à 1, la résistance fictive R variant dans le rapport inverse de 1 à 2. L'intensité du courant est diminuée de moitié, quoique la différence de potentiel des extrémités du tube reste constante, résultat auquel on ne pourrait parvenir avec un fil métallique qu'en doublant sa résistance.

On est donc conduit à cette conséquence importante que, toutes choses égales d'ailleurs, sauf l'intensité du courant, la valeur du potentiel V doit être rigoureusement la même; mais on conçoit aisément que, pour des expériences sur les tubes à gaz raréfiés, il est difficile d'assurer cette constance parfaite des circonstances accessoires.

Pour le prouver, nous avons étendu nos observations à des courants dont l'intensité variait de 1 à 135. Nous don-

nons les mesures actuelles afin que les différences des lectures obtenues pour les valeurs du potentiel V, lorsque C est aussi constant que possible, puissent être comparées avec les variations de V qui accompagnent les courants d'inégales intensités modifiés à dessein en changeant de temps en temps la résistance.

Ces observations montrent clairement que la décharge à travers les gaz raréfiés ne peut en aucune façon être comparée à la conduction par les métaux, car un fil entre les extrémités duquel existe une différence de potentiel déterminée ne peut laisser passer qu'un courant *d'une seule intensité;* il résulte au contraire des mesures suivantes que, avec une différence de potentiel déterminée entre les deux extrémités d'un tube à gaz, l'intensité peut varier de 1 à 135.

Notre conclusion est donc que la décharge dans un tube à gaz raréfiés ne diffère pas essentiellement de celles qui

Fig. 10.

Tube 31.

ont lieu dans l'air ou dans les autres gaz à la pression ordinaire, que c'est réellement une *décharge disruptive*.

Résultats des observations faites avec le tube 31 (*fig.* 10), *et une pile de* 2400 *éléments.*

Circuit.		Observations.	C	V
1 000 000 ohms (fil)	+ résist. liquide	*a*	182	
»	»	*b*	156	533
»	»	*c*	184	552
»	+ résist. moindre	*a*	349	497
»	»	*b*	349	511
»	»	*c*		511

Circuit.		Observations.	C.	V.
1 000 000 ohms (fil)	+ résist. liquide	*a*	539	380
»	»	*b*		475
»	»	*c*	454	521
»	nulle	*a*	1998	460
»	»	*b*		381
»	»	*c*	2053	409
600 000	»	*a*	3208	416
»	»	*b*	3089	412
»	»	*c*	3199	421
400 000	»	*a*	3964	400
»	»	*b*	4139	445
200 000	»	*a*	8584	458
»	»	*b*	8584	424
100 000	»	*a*	14900	428
»	»	*b*	15390	466
»	»	*c*	15360	450

Tube 150 (*fig.* 9). *Expériences avec* 3600 *éléments.*

Circuit.			C.	V.
50 000 ohms et le tube 150		....	2300	413
150 000	»	....	1260	386
300 000	»	....	787	367
400 000	»	....	625	370
500 000	»	....	518	360
600 000	»	....	435	367
700 000	»	....	374	367
800 000	»	....	331	366
900 000	»	....	291	373
1 000 000	»	....	267	365
»	»	....	269	373
»	»	....	266	369
»	»	+ une résist. liquide	203	352
»	»	résist. plus grande	40	505
»	»	Id.	43	497

20.

Circuit.	C.	V.
1 000 000 ohms et tube 150 + résist. plus grande	50	439
» » Id.	31	482
» » Id.	35	465
» » Id.	17	357

Pour le tube 31, les résultats sont donnés en microwebers et en volts; ceux du tube 150 sont exprimés en divisions de l'électromètre.

En mettant de petits anneaux d'étain sur le tube près des points où les fils de métal sont soudés dans le verre, et en reliant ces anneaux avec le sol, on peut enlever l'électricité qui s'écoule par déperdition sur la surface (cette fuite est considérable malgré toutes les précautions) et éviter le trouble qu'elle apporte dans les mesures du potentiel du gaz *intérieur*. Les conditions relatives à l'*extérieur* du tube ont déjà fixé l'attention de plusieurs observateurs; l'expérience nous a démontré l'absolue nécessité de faire disparaître l'électricité qui provient de ces fuites, si l'on veut obtenir des résultats exacts sur la charge induite à l'intérieur.

Dans un Mémoire publié en 1870 (*Proc. Roy. Soc.*, vol. XIX, p. 237), M. Varley dit : « Nous avons trouvé que » le passage du courant est réglé par les lois suivantes : » 1° chaque tube exige un certain potentiel pour être » amorcé; 2° une fois le courant établi, un potentiel plus » faible suffit pour l'entretenir; 3° si P est le potentiel » minimum nécessaire pour maintenir le courant dans un » tube, et qu'on donne au potentiel les valeurs $P+1$, » $P+2, \ldots, P+n$, l'intensité varie comme la suite des » nombres $1, 2, 3, \ldots, n$. Il semble qu'un certain effort » est nécessaire pour traverser le gaz raréfié, après quoi » ce gaz se comporte comme un conducteur ordinaire, » pourvu que l'on retranche de la pile réelle le nombre » d'éléments capables de produire ce potentiel P, qui est » dépensé à vaincre l'obstacle opposé par le tube. »

La première et la deuxième loi sont confirmées par nos expériences quotidiennes, mais les faits qui ont conduit M. Varley à énoncer, sous certaines réserves, qu'un tube à vide se conduit comme un conducteur, nous donnent une nouvelle preuve de la différence constante qui existe entre les potentiels des extrémités du tube. M. Varley employait une pile de résistance intérieure égale à r, reliée par une résistance R à l'une des extrémités du tube dont l'autre extrémité communiquait avec l'autre pôle de la pile. Si $P + n$ est la différence de potentiel produite par la pile, P la différence constante des deux extrémités du tube, l'intensité du courant C varie comme $\frac{(P + n - P)}{R + r}$; et, si la résistance R est maintenue constante et assez grande pour rendre négligeables les variations de r dues à l'addition des éléments, C doit être proportionnel à n.

Dans les expériences que nous allons rapporter, ce que nous appelons *résistance d'un tube* ne doit pas être considéré comme l'analogue d'une résistance métallique : c'est uniquement la résistance d'un fil qui dans chaque cas particulier pourrait maintenir la même différence de potentiel que le tube.

Histoire de quelques tubes.

Il n'est pas possible de décrire ici tous les phénomènes que nous avons observés avec différents tubes dans les conditions les plus variées, nous nous bornerons à en citer quelques exemples pour donner une idée de ces apparences si remarquables.

Tube 129; *hydrogène*. — Ce tube a 32 pouces de longueur, $1^p,6$ de diamètre; les extrémités sont formées d'un fil recourbé et d'un anneau de 1 pouce de diamètre, tous deux en aluminium, et il est terminé par deux robinets de verre. Plusieurs accidents sont survenus dans le cours des expériences, par exemple fusion partielle et torsion du fil ou de l'anneau, rup-

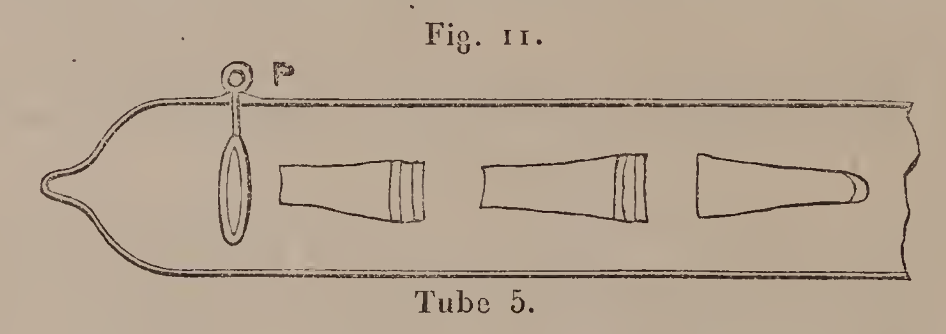
ture d'un robinet; néanmoins les mêmes circonstances ont toujours ramené les mêmes phénomènes.

L'hydrogène a été préparé par le zinc très-pur et l'acide sulfurique au dixième, puis desséché par la ponce imbibée d'acide sulfurique et ensuite par des fragments d'hydrate de potasse.

Cinquième charge d'hydrogène. — A la pression de 17^{mm},2 c'est-à-dire de 22632 M (millionièmes d'atmosphère), avec une pile de 8040 éléments, une lueur apparut aux deux extrémités du tube, et il se produisit au milieu, dans la décharge obscure, une grande quantité de chaleur. Le spectroscope montrait dans la lueur négative les deux raies C et F bien brillantes.

Pression de 16^{mm},5, 21710 M, et pile de 8040 éléments. Une luminosité, comme celle de droite du n° 5 (*fig.* 11), partit du

Fig. 11.



Tube 5.

pôle positif et s'approcha jusqu'à 6 pouces du pôle négatif, pour se retirer ensuite et disparaître.

Pression de 15^{mm},8, 28789 M; 8040 éléments. Trois luminosités bien stables, comme celles de la même figure, marchaient lentement et sans déformation vers le pôle négatif. Échauffement dans la partie obscure du tube, où existait sans doute une entité électrique non lumineuse.

Pression de 14 millimètres, 18421 M. Avec 6840 éléments le courant était instable, mais il devenait parfaitement fixe pour

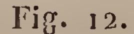
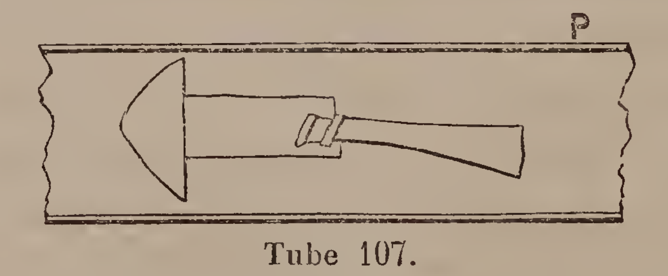


Fig. 12.

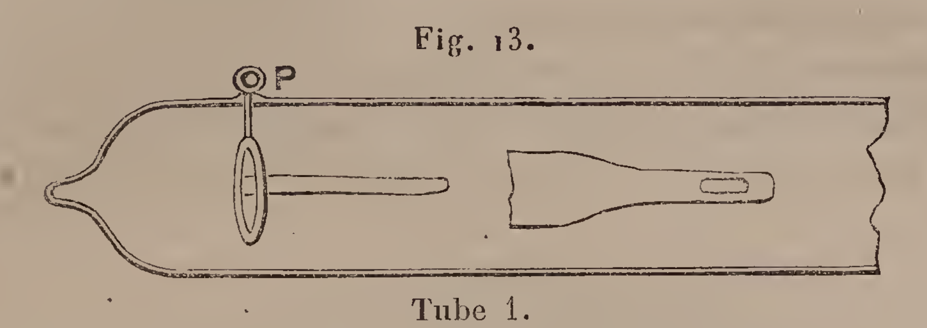


Tube 107.

8040 éléments. 6 luminosités à tête de flèche, comme dans le n° 107 (*fig.* 12), se formèrent et disparurent rapidement.

Pression $10^{mm},3$, 13 552 M; 8040 éléments. 8 luminosités un peu semblables au n° 1 (*fig.* 13).

Fig. 13.



Tube 1.

Pression $9^{mm},4$, 12368 M; 8040 éléments. 12 luminosités, comme celles de la *fig.* 1, *Pl. II*. Raie C et F visibles dans la lueur qui entoure le pôle négatif.

Pression $7^{mm},7$, 10 132 M; 8040 éléments. 10 luminosités comme celles de la *fig.* 6, *Pl. I*, qui courent ensemble, paraissent et disparaissent en quelques secondes.

Pression $6^{mm},6$, 8684 M; 8040 éléments. 12 luminosités très-semblables à la *fig.* 5, *Pl. I*, la dernière adhérente au fil positif. Raie C non visible dans une luminosité, mais très-apparente, ainsi que la raie F, dans la lueur du pôle négatif.

Pression $6^{mm},1$, 8026 M; 8040 éléments; C = 0,01 910 W. D'abord 13 luminosités un peu instables, puis 11 $\frac{1}{2}$ parfaitement stables, comme dans la *fig.* 6, *Pl. I*. Raie F et C visibles autour du fil négatif, F invisible dans une luminosité.

Pression $5^{mm},9$, 7 763 M; 8040 éléments; C = 0,02056 W. 13 luminosités comme dans la *fig.* 6, *Pl. I*. Avec 100 000 ohms, C = 0,01390 W; alors il y avait 10 luminosités moins larges que sans cette nouvelle résistance.

Pression $4^{mm},4$, 5789 M; 8040 éléments. 12 luminosités reproduites par la *fig.* 6, *Pl. I*, qui a été copiée d'après une photographie obtenue en quatre secondes.

Pression $4^{mm},0$, 5263 M; 8040 éléments. 15 luminosités, comme on le voit dans la *fig.* 1, *Pl. II*, prise d'après une photographie en quatre secondes.

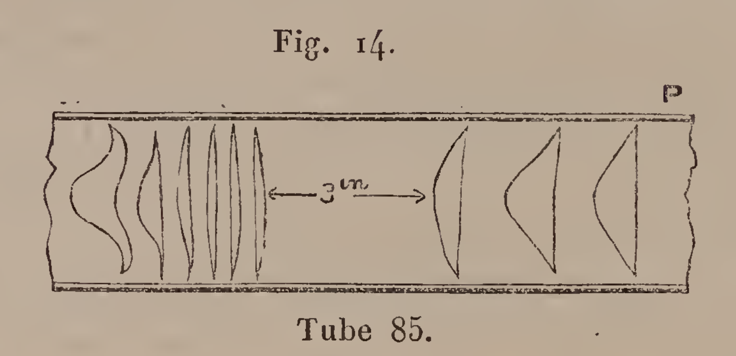
Pression $3^{mm},6$, 4737 M; 8040 éléments; résistance du tube 30 000 ohms. 15 luminosités presque au contact, comme on le voit dans la même figure.

Pression 3 millimètres, 3947 M; 4800 éléments; C = 0,0362 W; résistance du tube, 88 600 ohms. Il y eut 24 strates bleues

avec un espace confus de 6 pouces environ vers le fil positif; en introduisant 200000 ohms dans le circuit, les strates devinrent roses, le courant étant de 0,01469 W.

Pression 1 millimètre, 1316 M; 3600 éléments; C = 0,03896 W; résistance du tube, 59170 ohms. Jusqu'à la distance d'un pouce du fil négatif, le tube se remplit de strates (*fig.* 14);

Fig. 14.

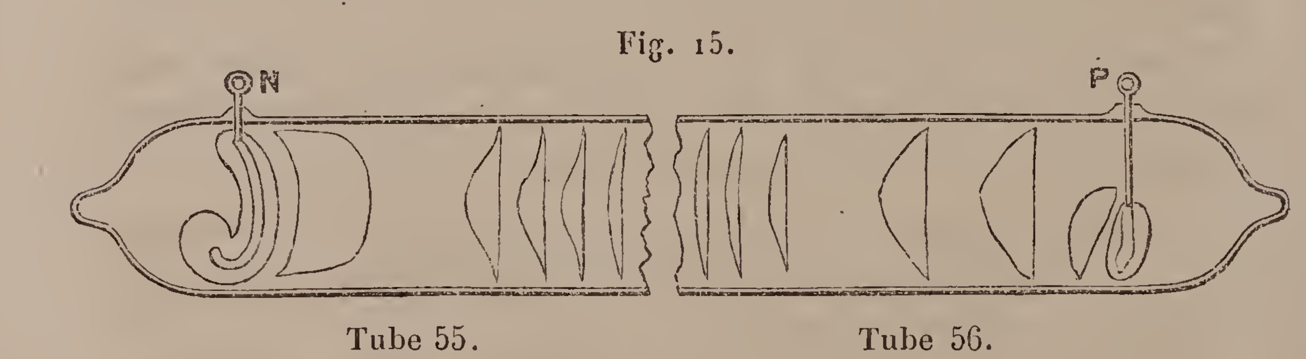


Tube 85.

toutes étaient bleues, mais elles devinrent roses avec une forme de langues quand on ajouta une résistance de 200000 ohms, qui réduisit l'intensité à 0,00782 W. Alors les raies C et F étaient visibles dans les luminosités. Avec 7590000 ohms, il se fit une stratification rose très-serrée et un peu agitée, comme vers la gauche de la figure précédente.

Un peu de gaz nouveau ramena la pression à 3 millimètres, 3947 M, et 3600 éléments donnèrent un courant de 0,04901 W; la résistance du tube, évaluée par la substitution d'un fil qui ramenait la déviation à la même valeur, était de 47000 ohms. Strates bleues (n° 55 et 56, *fig.* 15). A partir de 10 pouces en-

Fig. 15.

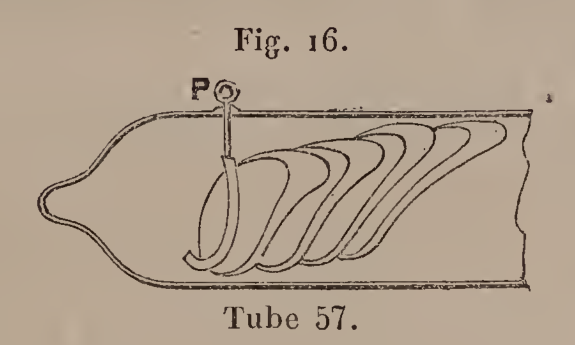


Tube 55. Tube 56.

viron du pôle négatif, elles prirent une rotation régulière en arrière et en avant d'environ $\frac{1}{4}$ de tour. En ajoutant une résistance de 174000 ohms, qui formait avec la pile et le tube un total de 261000 ohms, le courant fut de 0,00879 W; les strates prirent

la teinte rose et une forme de langues (n° 57, *fig.* 16). Avec 783 000 ohms, strates très-serrées comme à gauche du n° 85 (*fig.* 14). Dans le miroir tournant, on observa un flux vers le pôle positif, jusqu'à ce que, après une rupture dans la stratification, le flux devînt irrégulier, oscillant dans un sens et dans l'autre.

Fig. 16.



Tube 57.

Pression 1^{mm},7, 2237 M. Le courant de 2400 éléments passe. Avec 3600 éléments, l'intensité fut de 0,03858 W, et il se produisit des strates parfaitement immobiles, dont on prit une photographie en quatre secondes; un fac-simile est représenté *fig.* 2, *Pl. II.* Les strates étaient bleues, mais, en introduisant 500 000 ohms, le courant fut réduit à 0,00175 W, les strates devinrent roses avec la forme de la *fig.* 3, *Pl. II*, qui est la copie d'une photographie obtenue en dix-neuf secondes.

Pression 0^{mm},8, 3600 éléments; [C] (intensité calculée approximativement) = 0,1994 W. Série de langues en hélice, représentée *fig.* 4, *Pl. II*, d'après une photographie dont la durée de pose a été cependant à peine suffisante, à cause d'un petit mouvement en hélice. Ce mouvement paraissait se faire du pôle positif vers le pôle négatif [1].

En ajoutant 900 000 ohms, [C] = 0,003414 W, les langues se groupent en paires (il y en avait 40) et passent du bleu au rose. Au spectroscope, la raie C a disparu. Le tube fut relié à un condensateur de 42,8 microfarads et 3240 éléments, avec 200 000 ohms dans le circuit; le courant était [C] = 0,007461. On obtint la même hélice de langues bleues bien stables, faisant une rotation complète en 30 secondes. La pile étant supprimée,

---

(1) De la Rive (*Mém. de la Soc. de Phys. de Genève*, 1863, p. 72), décrivant les apparences d'un tube à azote, dit : « Ces stries semblent former une hélice animée d'un mouvement de rotation autour de son axe. »

les strates passèrent graduellement à la teinte rose, à mesure que la charge du condensateur s'écoulait par le tube. On observa un courant d'induction de rupture (direct) en plaçant un galvanomètre sur le fil secondaire d'une bobine dont le fil primaire était traversé par cette décharge. Il semble en résulter qu'il y avait dans le tube une sorte de pulsation avec diminution rapide et accroissement lent de l'intensité.

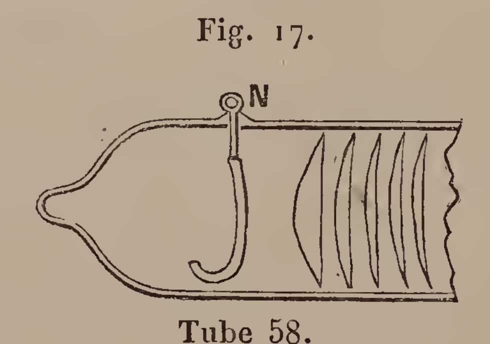
Sixième charge d'hydrogène. — En ajoutant quelques doses de gaz au moyen de la chambre calibrée, on ramena la pression à $6^{mm},5$, 8684 M; la résistance du tube fut trouvée égale à 170 000 ohms, et la résistance totale des 8040 éléments à 130 000 ohms, soit une moyenne de 16,6 par élément. Avec 6960 éléments, le courant dans le tube seul était de 0,02456 W; il se produisit 9 luminosités, représentées par la *fig.* 5, *Pl. I*, d'après une photographie obtenue en une seconde et demie.

Même pression de $6^{mm},5$ et 8040 éléments; C = 0,02634 W. 7 luminosités représentées *fig.* 4, *Pl. I*, d'après une photographie obtenue en une seconde.

Même pression, 300 000 ohms dans le circuit de 8040 éléments; C = 0,0138. La résistance totale est de 600 000 ohms. Deux luminosités comme dans la *fig.* 2, *Pl. I*, copiée d'après une photographie en deux secondes; on a dû cependant corriger un peu le dessin, à cause d'un léger mouvement dans le phénomène.

Pression $3^{mm},6$, 4737 M; 4800 éléments. Strates semblables à celles de la *fig.* 17, mais peu distinctes auprès du fil négatif.

Fig. 17.



Tube 58.

A l'aide du miroir tournant, on voyait les strates distinctes bien immobiles, mais dans la portion confuse il y avait un flux rapide *vers le pôle positif*. Les raies C, F et G étaient visibles autour du fil négatif, mais C et G n'apparaissaient pas dans les strates.

Pression 2 millimètres, 2632 M ; 3600 éléments, C = 0,01272. La phase obtenue est représentée *fig.* 5, *Pl. II*, d'après une photographie prise en sept secondes.

Pression 1^{mm},2 1579 M ; 2400 éléments, C = 0,03251 W. 11 strates étroites, en forme de champignons, de $\frac{3}{4}$ de pouce de largeur, suivies par deux autres de 1 pouce $\frac{1}{4}$; puis une décharge confuse dans laquelle le miroir tournant révèle un flux rapide *vers le pôle positif*. Raies C, F et G, visibles dans la lueur négative ; F très-belle dans les strates, tandis que C et G y sont invisibles.

Pression 1^{mm},9, 2500 M ; 3600 éléments, C = 0,04256 W. Phase très-belle, représentée par la *fig.* 14.

Ces différentes séries montrent suffisamment l'influence des changements de pression et de résistance ; nous indiquerons encore quelques effets remarquables.

Tube 130, *hydrogène*. — Pression 0^{mm},2, 263 M ; 3600 éléments. Strates nombreuses avec un intervalle noir entre les strates et le pôle négatif (*fig.* 1, *Pl. III*). Photographie obtenue en onze secondes.

Même expérience avec une résistance de 700000 ohms. Les strates sont réduites à dix-huit et prennent la teinte rose (*fig.* 2, *Pl. III*). Photographie prise en 90 secondes.

Plus tard, un autre changement se produisit dans le tube ; avec 3600 éléments, le phénomène devint beaucoup plus beau, montrant 21 strates doubles d'un bleu intense avec une ligne de couleur carmin entre les deux composantes de chaque groupe. Le tube fut enlevé le 17 novembre 1876 et le 16 mars 1878 il donnait encore les mêmes résultats. La *fig.* 3, *Pl. III*, représente ce phénomène d'après une photographie obtenue en 40 secondes.

En introduisant 900000 ohms dans le circuit, le même nombre d'éléments produit 26 strates de teinte rose (*fig.* 4, *Pl. III*). Photographie obtenue en 90 secondes.

Tube 139, *hydrogène*. — Pression 6^{mm},319, 8314 M ; 8040 éléments. 3 luminosités à tête de flèche représentées *fig.* 3, *Pl. I*, d'après une photographie obtenue en 2 secondes et un dessin.

Pression, $9^{mm},502$, 12526 M; 6960 éléments. Une seule luminosité. Une photographie obtenue en une minute est représentée *fig.* 1, *Pl. I*; on remarquera le prolongement en forme de lance qui se trouve du côté du pôle négatif.

Pression, $0^{mm},2608$, 343 M; 2400 éléments; C = 0,01102 W. Phase représentée *fig.* 2, *Pl. IV*, d'après une photographie obtenue en 40 secondes.

Pression, $0^{mm},1204$, 158 M; 3600 éléments; C = 0,01771 W. Phase représentée *fig.* 4, *Pl. IV*. Photographie en 27 secondes.

Pression, $0^{mm},1103$, 145 M; 3600 éléments; C = 0,01575 W. 23 strates représentées *fig.* 3, *Pl. IV*. Photographie en 15 secondes.

Pression, $0^{mm},051$, 67 M. Le courant de 3600 éléments est intermittent. Avec 4800 éléments, C = 0,00191 W; illumination continue depuis le fil positif jusqu'à 3 pouces du négatif, la décharge du pôle négatif léchant la surface du tube, comme dans la *fig.* 5, *Pl. IV*.

Pression, $0^{mm},01$, 13 M. Le courant de 4800 éléments passe à peine. Avec 6960 éléments, courant inférieur à 0,00024 W. Les strates sont plus épaisses et plus larges, comme on le voit (*fig.* 5, *Pl. IV*), d'après une photographie en 7 secondes. La décharge au pôle négatif, qui lèche la surface du verre, est très-sensible à l'approche du doigt.

Au bout de seize heures, la pression avait un peu augmenté sans qu'il y eût de fuite et était devenue de $0^{mm},037$, 49 M; avec 6960 éléments, courant inférieur à 0,00024 W. La décharge a pris une couleur laiteuse, entièrement différente de ce que nous avions obtenu jusque-là avec un résidu d'hydrogène. Les strates devenues encore plus larges, comme on le voit sur la *fig.* 6, *Pl. IV*, copiée d'après une photographie; décharge négative embrassant le tube et très-sensible à l'approche du doigt. Raies C et F invisibles au spectroscope, mais double raie verte auprès de *b*.

Après une nouvelle introduction d'hydrogène, la pression a été réduite à $0^{mm},7836$, 1031 M; 1200 éléments sont incapables de produire un courant; 2400 suffisent, mais les meilleurs effets sont obtenus avec 4800. Le courant est alors de

0,03251 W, produisant 17 belles strates très-bleues, représentées *fig.* 6, *Pl. III*, d'après une photographie. Au spectroscope, on voit la double raie auprès de *b*, ainsi que les raies C et F.

Pression, 0^{mm},7626, 964 M; 3600 éléments, C = 0,02544 W. Phase de strates en forme de langues, comme on le voit par la *fig.* 1, *Pl. IV*, d'après une photographie obtenue en 8 secondes.

En résumé, nos expériences nous ont conduits aux conclusions suivantes:

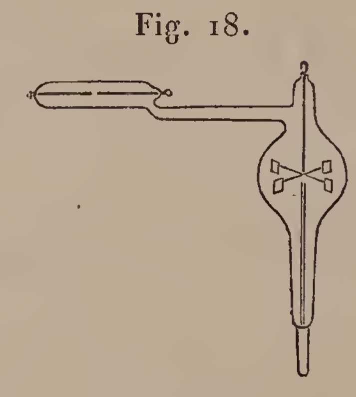
1° *La décharge dans un tube à gaz raréfié ne diffère pas de celle qui a lieu dans l'air ou les autres gaz à la pression atmosphérique; elle n'est pas un courant dans l'acception ordinaire de ce terme, mais une décharge disruptive, les molécules des gaz effectuant un transport de l'électrisation. Les gaz reçoivent, selon toute probabilité, deux impulsions en sens contraires, celle qui émane de l'electrode négative étant plus continue. Il se forme quelquefois des dépôts métalliques sur les tubes qui laissent une trace permanente des intervalles compris entre les strates.*

2° *A mesure que la pression diminue, la force électromotrice nécessaire pour faire passer un courant diminue d'abord pour augmenter ensuite, jusqu'à une pression pour laquelle aucune force électromotrice n'est capable de produire une décharge à travers le gaz résidu.* Ainsi, la pression maximum d'hydrogène à laquelle le courant peut traverser le tube 145 est de 19 millimètres, 25000 M, pour une pile de 8040 éléments, et de 35 millimètres, 46053 M, pour une pile de 11000 éléments; la pression minimum au-dessous de laquelle le courant est aussi interrompu a été pour le même tube de 11 M et de 3 M pour des piles de 8040 et de 11000 éléments. Ces pressions si faibles ont été obtenues en raréfiant successivement le gaz avec la pompe d'Alvergniat et la trompe de Sprengel, puis en le faisant communiquer avec la chambre à éponge de

palladium. A la pression de $0^{mm},005$ ou 6,58 M, le courant des 11 000 éléments ne pouvait passer que si le fil droit était négatif; à 1,8 M, $0^{mm},00137$, le courant ne passait plus dans aucune direction. Quand l'absorption continue du gaz eut réduit la pression à 0,066 M, $0^{mm},000055$, la décharge d'une bobine d'induction, capable de donner des étincelles de 1 pouce dans l'air, ne pouvait plus franchir le tube, mais elle le franchit après qu'on y eut fait passer la décharge d'une bobine donnant 6 pouces d'étincelles dans l'air. La pression avait alors remonté à $0^{mm},0024$ ou 3,2 M.

En faisant communiquer l'un des pôles d'une pile de 8040 éléments avec l'un des fils du tube n° 143 (*fig.* 18),

Fig. 18.



Tube 143.

attaché à un radiomètre, le second fil à la distance de $2^{mm},5$ du premier communiquant avec un galvanomètre Thomson relié à l'autre pôle de la pile et à la terre, le courant ne paraissait pas supérieur à celui que donnerait la simple conductibilité du verre. Quoiqu'il n'y eût pas de courant appréciable, les fils conducteurs agissant par influence arrêtaient le radiomètre, comme sir W. Grove l'avait déjà fait observer.

3° *Toutes les strates ont leur origine au pôle positif.* Avec un tube donné et un certain gaz, il y a une pression pour laquelle on obtient une seule lueur au pôle positif; quand on diminue la pression peu à peu, cette lueur se détache, s'éloigne vers le pôle négatif et est suivie successi-

vement de plusieurs autres dont le nombre augmente jusqu'à une certaine limite.

4° *Avec la même force électromotrice, les phénomènes dépendent de l'intensité du courant et d'une manière irrégulière.* Tantôt le nombre des strates augmente avec l'intensité du courant, tantôt il diminue quand l'intensité croît. Lorsque le courant est fourni par la décharge d'un condensateur, le nombre des strates se modifie peu à peu à mesure que le potentiel baisse et que l'intensité du courant diminue. Alors, si le nombre des strates diminue en même temps que le potentiel, on voit les strates se rapprocher successivement du pôle positif et y disparaître une à une; au contraire, pendant que la charge du condensateur augmente graduellement, les strates se détachent l'une après l'autre du pôle positif avec une forme bien définie, et le phénomène est de la plus grande beauté.

5° *Un changement d'intensité du courant produit souvent une modification complète dans la couleur des strates.* Dans un tube à hydrogène, par exemple, la couleur passe du bleu de cobalt au rose. Les variations d'intensité modifient aussi les spectres des strates; de plus, les strates et les lueurs des extrémités ont des spectres différents.

6° *Si la décharge est irrégulière et les strates confuses, un changement d'intensité peut les rendre distinctes et immobiles.* Le plus souvent on obtient une phase de stabilité en introduisant avec précaution des résistances dans le circuit; une résistance plus grande produit une nouvelle phase de trouble, et pour une plus grande encore on retrouve une stratification stable.

7° *Le dégagement de chaleur est maximum au voisinage des strates.* On observe très-bien cette circonstance dans les tubes qui ne renferment qu'une strate ou un petit nombre de strates séparées par de larges intervalles. Il y a lieu de croire qu'il existe aussi des strates dans la dé-

charge obscure, car nous avons constaté un développement de chaleur au milieu d'un tube dont les extrémités seules étaient illuminées.

8° *Même quand les strates sont parfaitement immobiles, on peut toujours observer une pulsation dans le courant (en intercalant un téléphone ou une bobine d'induction dans le circuit); mais il n'est pas prouvé que les strates dépendent de ces intermittences.*

9° *Le courant d'une pile ne traverse pas un tube fermé par une cloison en verre; on ne peut illuminer un pareil tube que par des décharges alternatives.*

10° *Dans un même tube et avec un même gaz, les changements d'intensité et de pression donnent une grande variété de phénomènes; mais tous les effets sont constants et peuvent être reproduits dans des tubes de mêmes dimensions, lorsque les circonstances sont bien définies.*

11° *A la même pression et pour le même courant, le diamètre du tube influe sur le caractère et le nombre des stratifications.*

Nous continuons ces expériences et nous ne tarderons pas à publier de nouveaux faits qui ajouteront aux connaissances déjà acquises à ce sujet; mais le champ qui s'ouvre devant nous est inépuisable, et nous croyons qu'il vaut mieux présenter nos résultats dans leur imperfection que d'attendre l'époque où ils seront plus complets et plus dignes du lecteur.

Nous indiquerons encore, en terminant, une forme curieuse de la décharge. Dans un tube à hydrogène, les deux fils recourbés suivant l'axe ont été complétement noyés dans le verre, comme des électrodes de Wollaston, de façon que la section seule du fil fût laissée à nu. Avec une pile de 5120 éléments, on vit un grand nombre d'étincelles qui s'échappaient du pôle négatif et s'écartaient à angle droit de l'axe du tube, formant une couche

qui figurait les rayons d'une roue. La direction axiale des impulsions négatives paraît jouer un rôle important dans la production des strates; plusieurs expériences anciennes de Gassiot et de Hittorf conduisent déjà aux mêmes conclusions.

Nous ne voulons émettre pour le moment aucune idée théorique sur la stratification, dans l'espoir que nous pourrons confirmer par expérience les vues que nous concevons sur la cause de ce phénomène.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES TUNGSTATES;

PAR M. JULES LEFORT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Sous le titre de : *Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse,* nous avons indiqué, dans un premier Mémoire [1], que, en faisant réagir d'une manière méthodique et à des températures différentes l'acide acétique sur les tungstates neutres de soude et de potasse, on pouvait isoler trois tungstates définis dont la composition générale s'exprimait ainsi :

$$2(TuO^3),\ MO - 3(TuO^3),\ MO - 5(TuO^3)2MO,$$

de telle sorte qu'en partant d'un tungstate neutre on formait la série suivante :

TuO^3, MO	tungstate neutre,
$2(TuO^3)MO$	bitungstate,
$3(TuO^3)MO$	tritungstate,
$4(TuO^3)MO$	quadri ou métatungstate,
$5(TuO^3), 2MO$	penta ou tungstate intermédiaire.

[1] *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXIV, 1876, p. 12 et 101; et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, 1876, t. IX, p. 93.

Nous avons désigné ce dernier sel sous le nom de *tungstate intermédiaire* parce que, s'il forme certains composés correspondants à sa constitution, désignés sous le nom de *pentatungstates* par plusieurs auteurs, il peut aussi être considéré comme un tungstate double représentant un bi et un tritungstate d'après l'équation suivante :

$$5(TuO^3), 2MO = 2(TuO^3), MO + 3(TuO^3), MO.$$

En terminant notre précédent Mémoire, nous avons fait remarquer que la composition des tungstates tant terreux que métalliques n'avait fourni le sujet que d'un très-petit nombre d'expériences jusqu'à ce jour. Nous étions alors disposé à croire que, si ces recherches n'avaient pas été plus souvent abordées, cela tenait aux difficultés qu'on éprouvait à préparer auparavant des tungstates neutres ou acides solubles dans l'eau et ayant des constitutions bien déterminées. Il ressortait de nos études que la connaissance plus intime des divers tungstates alcalins signalés dans notre Mémoire, et surtout du bitungstate de soude, permettrait de combler facilement cette lacune; tel est le motif qui nous a engagé à poursuivre ce genre de travail, dans l'intérêt de l'histoire du tungstène.

Les nouvelles expériences que nous publions aujourd'hui comprennent donc l'étude des tungstates que l'on obtient par l'action du tungstate neutre ou du bitungstate de soude sur les dissolutions des sels terreux et des sels métalliques les plus répandus; nous avons obtenu, en opérant ainsi, plus de quarante combinaisons parfaitement définies, inconnues jusqu'à présent, du moins pour le plus grand nombre.

Les tungstates, à base de sesquioxydes, s'éloignent d'une manière notable, du moins quant à la constitution générale, des tungstates de mono-oxydes, en ce que la proportion de l'acide tungstique et des oxydes ne subit pas toujours la même loi de multiplication régulière.

Ainsi, tandis que dans les tungstates de mono-oxydes, sauf cependant ceux à base d'oxyde mercurique, les rapports de l'acide et de la base sont toujours de 1 à 1 et de 2 à 1, de manière à former deux séries très-distinctes, les tungstates neutres et les bitungstates, dans les tungstates de sesquioxydes, au contraire, la proportion de l'acide tungstique avec ces oxydes varie presque avec chaque métal; il résulte de là que ces derniers composés sont tantôt avec excès d'acide, tantôt avec excès de base, et que certains d'entre eux ne peuvent s'obtenir qu'au moyen du bitungstate de soude au lieu du tungstate neutre de cet alcali : tel est, par exemple, celui d'urane.

Les tungstates que l'on prépare par la double décomposition des tungstates alcalins et des sels terreux ou métalliques étant généralement peu solubles dans l'eau, leur obtention ne présente pas plus de difficultés que celle de beaucoup de composés similaires, les carbonates, par exemple. Mais, pour qu'ils soient purs, il est indispensable que le sel terreux ou métallique à décomposer ne soit pas avec un grand excès d'acide, surtout pour les tungstates neutres; dans le cas contraire, l'acide excédant réagirait sur le tungstate alcalin, et il se formerait des mélanges d'un tungstate neutre avec un bitungstate. C'est pour cela que nous avons choisi les acétates, comme étant presque tous solubles dans l'eau et le plus souvent sans excès d'acide acétique. Ces sels offrent encore l'avantage, pour les tungstates solubles dans l'eau et que l'on est forcé de séparer et de laver au moyen de l'alcool, de produire de l'acétate alcalin qui se dissout aisément dans l'eau alcoolisée.

Certains précipités présentent l'inconvénient, lorsqu'ils sont récemment préparés, de traverser les pores du papier à filtrer, soit avant, soit après leur lavage par l'eau; pour y remédier, on les lave par décantation, ou, selon les circonstances, en employant l'eau alcoolisée.

Nous avons déjà fait connaître le moyen qui nous a servi pour analyser les tungstates de soude et de potasse ; nous croyons donc inutile d'y revenir ici. Disons néanmoins que, pour le dosage de l'eau, tous nos nouveaux sels ont été exposés suffisamment au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux, et que c'est avec leur eau de constitution qu'il a été procédé au dosage de l'acide tungstique. Si l'on cherchait à déterminer la proportion de l'acide tungstique avec des sels anhydres et rendus plus ou moins cohérents par la chaleur, on s'exposerait à ne pas décomposer la totalité du tungstate métallique par les acides minéraux (nitrique, chlorhydrique), malgré la concentration de ces acides et l'élévation de la température.

TUNGSTATES TERREUX.

§ I. — *Tungstates de baryte.*

1° *Tungstate neutre.* — Une solution d'acétate de baryte, versée dans du tungstate neutre de soude en solution aqueuse concentrée ou étendue, détermine aussitôt un précipité blanc, lourd, amorphe, inaltérable à l'air, très-peu soluble dans l'eau, puisque 100 centimètres cubes de ce véhicule, à + 15°, n'en dissolvent que 1 à 2 centigrammes.

Le tungstate neutre de baryte qui se produit ainsi est anhydre; il retient seulement, comme un grand nombre de précipités très-insolubles et chimiquement anhydres, 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'eau d'interposition que l'exposition la plus prolongée dans un appareil dessiccateur ne parvient pas à lui faire perdre.

Son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3	59,62	60,03	60,22
BaO	40,38	39,97	39,78
	100,00	100,00	100,00

Exposé graduellement à l'action de la chaleur, ce sel conserve sa teinte blanche.

Le tungstate neutre de baryte avait été indiqué par M. Sacc comme pouvant être employé dans la peinture, mais son prix élevé et probablement son altérabilité au contact prolongé des rayons lumineux et solaires devaient bien vite le faire oublier à ce point de vue.

2° *Bitungstate.* — Avec l'acétate de baryte, le bitungstate de soude produit un précipité qui ressemble beaucoup au précédent ; il est cependant un peu plus soluble dans l'eau puisque 100 centimètres cubes de ce liquide, à la température de + 15°, en dissolvent environ $0^{gr},05$. Il est blanc, amorphe et inaltérable à l'air.

Sa composition se représente ainsi : $2(TuO^3)$, BaO, HO.

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$	67,48	67,27	67,32
BaO	22,43	22,81	22,25
HO	10,09	9,92	10,43
	100,00	100,00	100,00

Chauffé graduellement, le bitungstate de baryte se déshydrate, tout en conservant sa teinte blanche primitive ; mais, si l'on élève la température au rouge, il acquiert une teinte jaunâtre. Nous pensons que, dans cette circonstance, il s'opère une dissociation et qu'il se forme du tungstate neutre de baryte, tandis que l'autre équivalent d'acide tungstique est mis en liberté ; c'est qu'en effet le bitungstate de baryte hydraté peut se représenter par un équivalent de tungstate neutre de baryte, qui est naturellement anhydre, et par un équivalent d'acide tungstique jaune, qui contient toujours un équivalent d'eau lorsqu'il est précipité par les acides minéraux.

Le fait que nous signalons ici n'est pas unique, et nous avons souvent remarqué que le plus grand nombre des bi-

tungstates terreux qui sont blancs prenaient une teinte jaunâtre si on les chauffait au rouge.

§ II. — *Tungstates de strontiane.*

1° *Tungstate neutre.* — L'acétate de strontiane et le tungstate neutre de soude, dissous séparément dans l'eau et mélangés ensuite, fournissent un précipité blanc, lourd, amorphe, qui se sépare facilement du liquide au milieu duquel il s'est formé.

Le tungstate neutre de strontiane qui a ainsi pris naissance est un sel anhydre, soluble dans environ 700 parties d'eau à + 15°, et sa formule se représente par

$$TuO^3, SrO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3..........	68,98	68,73	69,11
SrO	31,02	31,27	30,89
	100,00	100,00	100,00

Chauffé au rouge, ce sel conserve sa teinte blanche.

2° *Bitungstate.* — Le précipité qui se forme quand on verse une solution d'acétate de strontiane dans une solution saturée de bitungstate de soude a la plus grande ressemblance avec le précédent; cependant il est plus soluble dans l'eau, puisque 100 centimètres cubes de ce véhicule, à + 15°, en dissolvent $0^{gr},35$ à $0^{gr},40$, et sa formule s'exprime par

$$2(TuO^3), SrO, 3HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$........	73,97	74,23	74,63
SrO	16,58	16,50	15,75
3HO..........	9,45	9,27	9,62
	100,00	100,00	100,00

M. Anthon a déjà signalé le bitungstate de strontiane, qui diffère seulement du sel précédent par un équivalent d'eau en plus.

Chauffé à une température élevée, le bitungstate de strontiane se déshydrate et se convertit, comme le bitungstate de baryte, en une poudre blanche légèrement jaunâtre.

§ III. — *Tungstates de chaux.*

1° *Tungstate neutre.* — Deux solutions aqueuses concentrées, l'une d'acétate de chaux, l'autre de tungstate neutre de soude, mélangées ensemble, fournissent un précipité blanc, amorphe, soluble dans environ 500 parties d'eau à + 15°, et qui représente le tungstate neutre de chaux ayant pour composition

$$TuO^3, CaO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
TuO^3..........	80,14	80,85	80,55
CaO..........	19,86	19,15	19,45
	100,00	100,00	100,00

Chauffé progressivement, ce sel conserve sa teinte blanche primitive.

2° *Bitungstate.* — Si l'on décompose l'acétate de chaux par le bitungstate de soude, il se forme un dépôt blanc abondant qui, après quelques minutes, se rassemble en une masse d'apparence poisseuse. Ce précipité abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures, et traité ensuite par l'eau chaude, laisse une poudre blanche, amorphe, qui, d'après l'analyse que nous en avons faite,

est le bitungstate de chaux anhydre, ayant pour composition

$$2(TuO^3),CaO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3..........	88,98	89,05	89,23
CaO	11,02	10,95	10,77
	100,00	100,00	100,00

Si l'on concentre l'eau mère au sein de laquelle ce bitungstate s'est formé, ou si l'on fait bouillir ce sel avec de l'eau distillée, on obtient, par le refroidissement des liqueurs, des cristaux blancs, nacrés, lamelleux, solubles dans 30 parties d'eau à $+15^\circ$, tandis que le précipité amorphe ne s'y dissout que dans 500 parties environ.

Le bitungstate de chaux cristallin est un sel hydraté qui a pour formule

$$2(TuO^3),CaO,3HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$	80,18	80,24	80,85
CaO	10,06	9,88	9,75
3HO..........	9,76	9,88	9,40
	100,00	100,00	100,00

Qu'il soit anhydre ou hydraté, le bitungstate de chaux se convertit, par l'action d'une température élevée, en une poudre verdâtre.

On voit, d'après ce qui précède, que le bitungstate de chaux, qui est anhydre lorsqu'il est précipité, s'hydrate et fixe trois équivalents d'eau s'il se dépose lentement d'une solution aqueuse chaude, et alors il cristallise. Cette réac-

tion est absolument semblable à celle que nous avons déjà fait connaître en parlant du bitungstate de potasse ([1]). Ainsi, ce dernier sel, qui dans l'origine contient deux équivalents d'eau, est susceptible d'en fixer un troisième lorsqu'il est dissous dans l'eau bouillante et qu'il se dépose en cristaux par le refroidissement de son eau mère.

§ IV. — *Tungstates de magnésie.*

1° *Tungstate neutre.* — Les sels de magnésie et le tungstate neutre de soude, en solutions concentrées ou étendues, ne produisent pas de précipité, parce que le tungstate neutre de magnésie qui se forme est un sel très-soluble dans l'eau.

Pour le retirer de sa solution à l'état solide, voici comment on doit opérer : dans une solution saturée à chaud d'un équivalent de bitungstate neutre de soude, on verse une solution saturée d'un équivalent d'acétate de magnésie. Le mélange, abandonné à lui-même pendant quelques heures, est additionné d'alcool concentré qui précipite le tungstate de magnésie, tandis que l'acétate de soude se dissout dans l'eau mère hydro-alcoolique.

Le précipité est redissous dans une très-petite quantité d'eau distillée, et la liqueur est de nouveau traitée par l'alcool ; on fait une troisième opération semblable, et, par ce moyen, on dépouille le sel des dernières traces d'acétate de soude qu'il retenait.

Le tungstate neutre de magnésie, ainsi préparé, représente une poudre blanche, amorphe, volumineuse, très-soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse peut être amenée soit par la chaleur, soit par le vide, jusqu'en consistance sirupeuse, sans fournir de cristaux : on obtient seulement une masse saline dans la-

---

([1]) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. XXIV, 1876, p. 102.

quelle le microscope ne décèle que des points blancs opaques sans forme déterminée.

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
TuO^3	70,93	70,88	71,20
MgO..........	12,13	12,82	12,24
3HO..........	16,94	16,30	16,56
	100,00	100,00	100,00

Exposé graduellement à l'action de la chaleur, ce sel conserve sa teinte blanche. Si, après avoir été calciné, il prenait une teinte grise ou verdâtre, on aurait ainsi la preuve qu'il retenait un peu d'acétate de soude.

2° *Bitungstate.* — Les sels neutres de magnésie (chlorure, sulfate et acétate) et le bitungstate de soude ne fournissent un précipité que si ces sels sont en solutions très-concentrées, parce que le tungstate de magnésie qui se forme, s'il est moins soluble que le tungstate neutre de cette base, reste en grande partie dans l'eau mère. Voici le meilleur moyen de l'obtenir :

On prépare, d'une part, de la magnésie hydratée très-pure, et, d'autre part, de l'acide tungstique hydraté parfaitement lavé : ces deux substances sont mélangées de façon que l'acide tungstique soit en excès; on les délaye dans une petite quantité d'eau et l'on expose le tout au bain de sable chaud pendant plusieurs heures; on ajoute de l'eau à mesure qu'elle s'évapore, et, à la fin de l'opération, la matière est additionnée d'eau bouillante. On filtre, et le liquide qui s'écoule, abandonné au repos, fournit de nombreux cristaux sous la forme de prismes obliques à base rhomboïdale.

Ce sel est le bitungstate de magnésie, soluble dans environ 100 fois son poids d'eau à + 15° et qui a pour composition

$$2(TuO^3), MgO, 8HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$........	71,27	71,19	71,60
MgO..........	6,30	6,16	6,18
8HO..........	22,43	22,65	22,22
	100,00	100,00	100,00

Après sa calcination, le bitungstate de magnésie est en poudre verdâtre.

§ V. — *Tungstates d'alumine.*

1° *Tungstate neutre.* — Une solution aqueuse d'alun, même très-étendue, versée dans du tungstate neutre de soude dissous dans l'eau, y détermine aussitôt un précipité blanc, volumineux et amorphe. Le tungstate neutre d'alumine qui se forme ainsi exige environ 1500 parties d'eau à + 15° pour se dissoudre; il a pour composition

$$3(TuO^3), Al^2O^3, 8HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$.........	73,07	73,16	73,82
Al^2O^3.........	10,48	10,19	9,63
8HO..........	16,45	16,65	16,55
	100,00	100,00	100,00

Exposé à l'action de la chaleur, il conserve sa teinte blanche.

2° *Bitungstate.*— Deux solutions aqueuses concentrées, l'une d'alun, l'autre de bitungstate de soude, ne semblent pas d'abord produire par leur mélange de composé insoluble; mais, après quelques instants, le liquide se trouble

et il se précipite un sel blanc, amorphe, plus dense que le précédent et qui est soluble dans environ 400 parties d'eau à + 15°.

Ce sel est le bitungstate d'alumine, qui a pour formule

$$4(TuO^3), Al^2O^3, 9HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$4TuO^3$	77,17	77,21	77,85
Al^2O^3	8,84	9,17	8,57
$9HO$..........	13,99	13,62	13,58
	100,00	100,00	100,00

Exposé à une température très-élevée, ce sel acquiert une teinte jaune pâle. Dans cet état, il paraît dédoublé en tungstate neutre dont nous venons de parler et en acide tungstique ; et, en effet, lorsqu'il est hydraté, il peut encore se représenter par la formule

$$3(TuO^3), Al^2O^3, 8HO + TuO^3, HO.$$

Tungstates métalliques.

§ VI. — *Tungstates de manganèse.*

1° *Tungstate neutre.* — L'acétate de manganèse et le tungstate neutre de soude, dissous séparément dans l'eau et mélangés ensuite, donnent un abondant précipité blanc sale, volumineux, soluble dans environ 2500 parties d'eau à + 15° et inaltérable à l'air. Sa poudre est gris clair. Le tungstate neutre de manganèse qui se forme ainsi a pour composition

$$TuO^3, MnO, HO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
TuO^3	71,83	72,08	72,28
MnO	22,19	22,23	22,12
HO	5,98	5,69	5,60
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation, le tungstate de manganèse est en poudre grise.

2° *Bitungstate.* — Deux solutions aqueuses et concentrées, l'une d'acétate de manganèse, l'autre de bitungstate de soude, mélangées ensemble, fournissent un précipité blanc jaunâtre, plus lourd que le précédent, et l'eau mère reste notablement colorée en jaune par la présence d'une partie de bitungstate de manganèse qui s'est formé. Ce sel est, en effet, soluble dans environ 450 parties à + 15°.

Le bitungstate de manganèse, séché à l'étuve, est en poudre d'un blanc jaunâtre, inaltérable à l'air, et sa composition se représente ainsi :

$$2(TuO^3), MnO, 3HO.$$

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$2TuO^3$	78,28	78,57	78,88
MnO	12,06	12,14	11,95
$3HO$	9,66	9,29	9,17
	100,00	100,00	100,00

Exposé graduellement à l'action de la chaleur, ce sel se convertit en une poudre de couleur chamois.

Nous rappellerons que M. Lotz a indiqué un tungstate acide de manganèse ayant pour formule

$$7(TuO^3), 3MnO, 11HO.$$

Nous sommes porté à croire que ce sel est plutôt le bitungstate de manganèse mélangé de tungstate neutre.

§ VII. — *Tungstates de fer.*

1° *Tungstates ferreux.* — A. L'acétate de protoxyde de fer et le tungstate neutre de soude, dissous d'abord séparément et mélangés ensemble, produisent un précipité de couleur chamois qui représente le tungstate neutre de protoxyde de fer.

Ce sel est très-instable, car il suffit de l'exposer pendant quelques instants à l'air pour le voir changer de couleur. En absorbant l'oxygène ambiant, il acquiert une teinte grisâtre, et les réactifs y décèlent l'existence de l'oxyde ferrique uni à l'acide tungstique.

B. Avec le bitungstate de soude, l'acétate ferreux donne un abondant précipité de couleur marron qui ne peut être exposé à l'air, même pendant les lavages à l'eau distillée bouillie, sans se convertir partiellement en bitungstate ferrique.

L'existence du tungstate neutre et du bitungstate ferreux n'est pas douteuse; mais, comme ces sels sont extrêmement peu stables, nous n'avons pu en établir la composition, même approximative, au point de vue de leur hydratation.

2° *Tungstate ferrique bibasique.* — L'acétate ferrique, aussi neutre que possible au papier de tournesol, fournit avec le tungstate neutre de soude en solution concentrée un dépôt volumineux, de couleur chamois, qui passe à la teinte rouge brun lorsqu'il est séché au bain-marie ou au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique.

Tant que ce précipité est imprégné d'acétate de soude qui s'est formé par la réaction des deux sels, il peut être lavé facilement sur un filtre ou par décantation au moyen de l'eau distillée; mais, à mesure qu'il se purifie, il traverse

les pores du papier à filtrer. On obvie à cet inconvénient, d'abord en ajoutant un excès d'acétate ferrique par rapport au tungstate de soude, puis en se servant d'eau distillée contenant $\frac{1}{10}$ de son volume d'alcool à 90 degrés C. pour achever le lavage du précipité.

Le tungstate ferrique bibasique est soluble dans environ 300 parties d'eau à + 15°, et il a pour composition

$$3(TuO^3), 2(Fe^2O^2), + 6HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$	60,37	60,47	60,94
$2Fe^2O^3$........	27,82	28,55	28,03
$6HO$..........	11,81	10,98	11,03
	100,00	100,00	100,00

Le résidu provenant de sa calcination est brun rougeâtre.

3° *Tungstate ferrique monobasique.* — Si l'on verse de l'acétate ferrique en solution concentrée et aussi peu acide que possible dans une solution aqueuse et saturée de bitungstate de soude, il se produit un précipité jaune brunâtre qui passe à la teinte brune lorsqu'il est séché au bain-marie.

Ce sel est un tungstate ferrique monobasique soluble dans environ 50 parties d'eau à + 15° et qui a pour composition

$$2(TuO^3), Fe^2O^2, 4HO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$	66,71	67,01	66,71
Fe^2O^3.........	22,67	23,16	23,95
$4HO$..........	10,62	9,83	10,34
	100,00	100,00	100,00

Chauffé à une température élevée, ce tungstate ferrique est en poudre rouge brunâtre.

§ VIII. — *Tungstates de chrome.*

L'acide tungstique et le sesquioxyde de chrome produisent, par leur combinaison, deux tungstates définis qui se représentent ainsi :

$2(TuO^3)\,Cr^2O^3, 5HO$, tungstate basique.
$4(TuO^3), Cr^2O^3, 6HO$, bitungstate.

1° *Tungstate basique.* — Une solution aqueuse d'acétate de chrome très-pur, versée dans un léger excès de tungstate neutre de soude dissous dans 8 à 10 fois son poids d'eau, détermine aussitôt un précipité vert légèrement bleuâtre ou violacé qui, séché à l'étuve ou au-dessus de l'acide sulfurique, se présente sous la forme d'une poudre verte, amorphe, soluble dans environ 400 parties d'eau à + 15°.

Le tungstate de chrome qui se produit ainsi est un sel monobasique ayant, comme le tungstate ferrique correspondant, la formule

$$2(TuO^3), Cr^2O^3, 5HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2\,TuO^3$	64,91	65,37	65,61
Cr^2O^3	22,01	22,08	21,66
$5\,HO$	13,08	12,55	12,73
	100,00	100,00	100,00

Nous ferons observer, en passant, qu'il existe un carbonate et un sulfate de sesquioxyde de chrome qui ont la même composition que le sel ci-dessus.

Après l'abandon de son eau d'hydratation, et l'action d'une température très-élevée, le tungstate basique de chrome est en poudre brune qui ressemble à de l'oxyde puce de plomb.

Ce sel, dont on ne connaissait pas alors la composition, a été signalé comme pouvant remplacer, pour la peinture à l'huile et même à l'eau, les verts arsénicaux à base de cuivre, mais son prix relativement élevé, et surtout son peu de stabilité sous l'influence longtemps prolongée des rayons lumineux, n'ont pu le faire accueillir favorablement dans les arts décoratifs. Pour le préparer, on décomposait une solution d'alun de chrome par le tungstate de soude; mais nous avons remarqué que, par l'acétate de chrome, le produit était plus pur et mieux défini.

2° *Bitungstate.* — Deux solutions aqueuses très-concentrées, l'une d'acétate de chrome, l'autre de bitungstate de soude à équivalents égaux, ne produisent pas de précipité. Pour en retirer le tungstate chromique qui s'est formé, on verse le mélange dans de l'alcool concentré qui y occasionne un dépôt se réunissant, après quelques instants, en une matière verte d'apparence poisseuse qui se comporte avec l'eau comme le bitungstate de chaux. En effet, cette substance, recueillie et traitée par l'eau, se convertit en une poudre blanche verdâtre, pouvant cristalliser en lamelles micacées si elle se dépose lentement de sa dissolution, et l'eau mère qui la surnage est fortement colorée en vert.

Nous supposons que ce précipité poisseux est un mélange, sinon une combinaison, de deux tungstates de chrome que l'eau décompose en un sel insoluble qui est le bitungstate décrit ici, et en un autre tungstate très-soluble dont nous n'avons pas poursuivi l'examen.

Le bitungstate de chrome est soluble dans environ 50 parties d'eau à + 15°, et sa formule se représente ainsi :

$$4\,TuO^3, Cr^2O^3, 6\,HO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$4 TuO^3$........	78,00	77,84	77,92
Cr^2O^3.........	12,90	12,63	12,48
6 HO.........	9,10	9,53	9,60
	100,00	100,00	100,00

Lorsqu'il est déshydraté et chauffé à une température élevée, le bitungstate de chrome se convertit en une poudre grisâtre.

Ce sel peut se représenter par l'union de 1 équivalent d'acide tungstique avec 1 équivalent de tungstate neutre de chrome :

$$3(TuO^3)Cr^2O^3 + TuO^3, Aq.$$

Il est vrai d'ajouter que c'est seulement pour mémoire que nous devons parler ici du tungstate neutre de chrome, dont l'existence est cependant certaine pour nous. En traitant l'alun de chrome par le bitungstate de soude, nous avons obtenu, dans une circonstance, un précipité vert foncé qui avait pour formule

$$3(TuO^3), Cr^2O^3, 3HO.$$

Mais n'ayant pu le reproduire à volonté, nous nous contenterons de le signaler.

§ IX. — *Tungstates de nickel.*

1° *Tungstate neutre.* — L'acétate de nickel et le tungstate neutre de soude, en solutions concentrées ou étendues, donnent un abondant précipité blanc verdâtre, amorphe, soluble dans environ 1000 parties d'eau à + 15° et qui se représente ainsi :

$$TuO^2, NiO, 3HO.$$

Son analyse a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3..........	64,29	64,02	64,23
NiO..........	20,93	20,70	20,83
3HO.........	14,78	15,28	14,94
	100,00	100,00	100,00

Exposé à l'action de la chaleur, ce sel se convertit en une poudre grise légèrement jaunâtre.

2° *Bitungstate.* — Une solution concentrée d'acétate de nickel, versée dans une solution également concentrée de bitungstate de soude, n'occasionne d'abord pas de précipité : c'est seulement après quelques instants que le mélange se trouble et dépose une poudre couleur vert-pomme, plus lourde que la précédente et amorphe. L'eau mère qui la surnage reste fortement colorée en vert.

Le bitungstate de nickel, qui se produit ainsi, est soluble dans environ 250 parties d'eau à + 15° et sa composition s'exprime par

$$2(TuO^3), NiO, 5HO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$........	72,96	73,02	73,26
NiO..........	12,19	12,35	12,45
5HO.........	14,85	14,63	14,29
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation, le bitungstate de nickel est en poudre jaunâtre.

L'eau mère dans laquelle ce sel s'est déposé, concentrée au bain de sable, laisse précipiter avec le temps des croûtes vertes qui apparaissent au microscope sous la forme de grains fins.

Ce sel est encore du bitungstate de nickel, mais plus hydraté que le précédent, car il se représente par la formule

$$2(TuO^3), NiO, 7HO,$$

ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Expérience.	Théorie.
$2TuO^3$	69,11	69,75
NiO	12,44	11,55
$7HO$	18,45	18,70
	100,00	100,00

§ X. — *Tungstates de cobalt.*

1° *Tungstate neutre.* — L'acétate de cobalt et le tungstate neutre de soude, dissous séparément et mélangés ensuite, occasionnent un abondant précipité volumineux, violet, amorphe, soluble dans environ 500 parties d'eau à + 15° et qui a pour composition

$$TuO^3, CoO, 2HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3	66,06	66,22	66,88
CoO	22,72	21,78	21,60
$2HO$	11,22	12,00	11,52
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation, ce sel est en poudre bleu clair, légèrement verdâtre.

2° *Bitungstate.* — Si l'on remplace le tungstate neutre de soude par le bitungstate de cette base, et si les solutions sont concentrées, l'acétate de cobalt donne un précipité rose, et le liquide qui le surnage est également très-coloré en rose.

Le bitungstate de cobalt, qui se produit ainsi, est amorphe comme le tungstate neutre, et il se dissout dans environ 100 parties d'eau à $+ 15°$.

L'addition de l'acide acétique sur du tungstate neutre de cobalt indique parfaitement comment les tungstates neutres se convertissent en bitungstates, sous l'influence des acides organiques. Ainsi, lorsqu'on délaye du tungstate neutre de cobalt dans de l'acide acétique faible, on voit le mélange, qui était primitivement violet, passer à la teinte rose, et le liquide, qui surnage le précipité de bitungstate de cobalt, se colorer fortement en rose. Voici la réaction qui a lieu :

$$2(TuO^3, CoO) + C^4H^3O^3Aq = 2(TuO^3)CoO + C^4H^3O^3, CoO.$$

Tous les tungstates terreux et métalliques décrits dans ce Mémoire se comportent de la même manière, et, si nous ne recommandons pas cette réaction pour préparer les bitungstates correspondant à ces oxydes, c'est que nous trouvons plus simple de décomposer directement les sels terreux et métalliques par le bitungstate de soude.

Obtenu par l'un ou par l'autre de ces procédés, le bitungstate de cobalt a pour composition

$$2(TuO^3), CoO, 5HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$........	72,90	72,85	73,30
CoO..........	12,59	12,52	12,49
5HO.........	14,51	14,63	14,21
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation, le bitungstate de cobalt possède une teinte vert bleuâtre.

L'eau mère provenant de la précipitation de l'acétate de cobalt par le bitungstate de soude et qui est, avons-nous

dit, fortement colorée en rose, concentrée suffisamment, abandonne, après quelques jours, des cristaux sous la forme de prismes obliques à base de parallélogramme. Ces cristaux, visibles seulement au microscope, représentent le même sel que ci-dessus, mais plus hydraté; sa formule est, en effet,

$$2(TuO^3), CoO, 8HO.$$

	Expérience.	Théorie.
$2TuO^3$........	67,71	67,93
CoO..........	10,37	11,00
8HO..........	21,92	21,07
	100,00	100,00

§ XI. — *Tungstates d'urane.*

Le sesquioxyde d'urane donne avec l'acide tungstique deux composés distincts, un tungstate basique et un tungstate neutre.

1° *Tungstate basique.* — Ce sel s'obtient toutes les fois qu'on décompose une solution aqueuse d'acétate d'urane par le tungstate neutre de soude; il se produit alors un précipité jaune-serin, amorphe, très-peu soluble dans l'eau, et qui a pour composition

$$TuO^3, U^2O^3, 2HO.$$

Ce tungstate est l'un de ceux qui passe le plus facilement à travers les pores du papier à filtrer à mesure qu'on le lave pour le purifier; aussi est-il indispensable, pour sa préparation, de remplacer l'eau distillée par de l'eau alcoolisée, puis d'opérer avec un excès d'acétate d'urane.

100 parties d'eau à + 15° en dissolvent environ une partie.

Son analyse nous a donné :

	Expériences. I.	II.	Théorie.
TuO^3	41,39	41,64	41,72
U^2O^3..........	51,41	51,38	51,81
$2HO$..........	7,20	6,98	6,47
	100,00	100,00	100,00

Le tungstate basique d'urane chauffé au rouge se convertit en une poudre jaune plus foncée que lorsqu'il est hydraté.

2° *Tungstate neutre.* — Le bitungstate de soude et l'acétate d'urane en léger excès, dissous d'abord séparément et mélangés ensemble, donnent un précipité amorphe, d'une densité et d'un ton jaune plus clair que le sel précédent. Ce composé est le tungstate neutre d'urane, dont la formule s'exprime par

$$3(TuO^3), U^2O^3, 5HO.$$

Ce sel jouit encore de la propriété de traverser les pores du papier à filtrer; aussi est-on obligé, pour le purifier, d'employer l'eau alcoolisée dans laquelle l'acétate de soude qui l'imprègne est facilement soluble.

Il se dissout dans environ 200 parties d'eau à + 15°.

Séché au bain-marie ou à l'étuve, il est en morceaux de couleur jaune de soufre, transparents et très-durs; sa poudre est jaune-citron. Son analyse nous a donné :

	Expériences. I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$........	64,76	64,92	64,84
U^2O^3..........	27,03	26,50	26,78
$5HO$..........	8,21	8,58	8,38
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation, le sel a une teinte jaune légèrement brunâtre.

§ XII. — *Tungstates de zinc.*

1° *Tungstate neutre.* — L'acétate de zinc et le tungstate neutre de soude, dissous séparément dans l'eau et mélangés ensuite, donnent, quelle que soit la concentration des liqueurs, un précipité blanc, amorphe, volumineux, qui représente le tungstate de zinc, ayant pour composition

$$TuO^3, ZnO, HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences. I.	II.	Théorie.
TuO^3	70,44	69,78	70,07
ZnO	24,35	24,55	24,60
HO	5,21	5,67	5,33
	100,00	100,00	100,00

Ce sel est soluble dans environ 500 parties d'eau à + 15°.

Le tungstate neutre de zinc déshydraté et chauffé à une température élevée conserve sa teinte blanche. Il a été préconisé, mais sans succès, par M. Sacc, pour remplacer la céruse dans la peinture à l'huile.

2° *Bitungstate.* — La préparation du bitungstate de zinc n'est pas aussi facile que celle du tungstate neutre de ce métal; le bitungstate de zinc est, en effet, beaucoup plus soluble dans l'eau que le tungstate neutre lorsqu'il est récemment formé. Voici comment on parvient à l'isoler :

On fait une solution aqueuse et saturée à chaud d'acétate de zinc ; d'autre part, on fait dissoudre du bitungstate de soude dans la plus petite quantité d'eau possible. Les liqueurs étant mélangées, il se produit un abondant précipité blanc qui, après quelques heures, se rassemble sous

la forme d'une masse blanche poisseuse. Ce dépôt, par suite de sa cristallisation lente, perd une grande partie de sa solubilité et se présente alors sous la forme de prismes aciculaires légèrement obliques à base de rectangle. Il a pour formule

$$2(TuO^3), ZnO, 3HO,$$

déduite des analyses suivantes :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$........	78,03	77,67	77,47
ZnO..........	12,15	13,08	13,52
3HO..........	9,82	9,25	9,01
	100,00	100,00	100,00

Le bitungstate de zinc est soluble dans environ 10 parties d'eau à + 15°.

Nous basant sur la solubilité notable de ce sel, surtout au moment de sa formation, nous avons cherché à l'obtenir en faisant bouillir de l'acide tungstique hydraté avec de l'oxyde de zinc récemment précipité, mais nos résultats ont été infructueux. Le bitungstate de zinc partage donc le privilége, comme un grand nombre de sels, d'être plus soluble à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé.

Chauffé à une température élevée, il se convertit en une poudre jaune verdâtre.

§ XIII. — *Tungstates de cadmium.*

1° *Tungstate neutre.* — Le mélange de deux solutions aqueuses, l'une d'acétate de cadmium, l'autre de tungstate neutre de soude, produit un abondant précipité blanc, amorphe, soluble dans environ 2000 parties d'eau à + 15°. Ce dépôt est le tungstate neutre de cadmium, dont la formule s'exprime par

$$TuO^3, CdO, HO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3	61,95	61,25	61,44
CdO..........	33,91	34,17	33,80
HO...........	4,14	4,58	4,76
	100,00	100,00	100,00

Chauffé à une température élevée, il se déshydrate tout en conservant sa teinte blanche.

2° *Bitungstate.* — Si l'on décompose l'acétate de cadmium par le bitungstate de soude, on obtient un précipité blanc, amorphe, plus dense que le précédent, qui représente le bitungstate de cadmium, soluble dans environ 500 parties d'eau à + 15° et ayant pour composition

$$2(TuO^3), CdO, 3HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$........	70,91	71,44	71,89
CdO..........	20,20	19,92	19,76
3HO..........	8,89	8,64	8,35
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation, le bitungstate de cadmium est en poudre blanche, légèrement verdâtre.

§ XIV. — *Tungstates d'antimoine.*

1° *Tungstate neutre.* — Une solution aqueuse saturée à chaud d'émétique, versée dans une solution concentrée de tungstate neutre de soude, ne fournit d'abord pas de précipité ; c'est seulement après quelques instants que le mélange se trouble et qu'il se forme un dépôt blanc, lourd, nullement en rapport, par la quantité, avec la propor-

tion de l'oxyde d'antimoine contenu dans l'émétique employé.

Si, après avoir séparé ce précipité, on chauffe l'eau mère, on obtient un nouveau dépôt ayant la plus grande analogie avec le précédent.

Ce sel, du moins le premier, est sans doute le tungstate neutre d'antimoine ; cependant, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et soumis à l'analyse, les nombres qu'on en obtient ne s'accordent pas entre eux. C'est ce qui résulte de diverses expériences faites avec des échantillons provenant de cinq préparations différentes.

D'où nous concluons que le tungstate neutre d'antimoine, comme le plus grand nombre des combinaisons antimoniques, est très-instable et se convertit en sels basiques par suite de son lavage à l'eau distillée.

2° *Tungstate acide.* — Une solution saturée d'émétique, versée dans une solution également saturée de bitungstate de soude et en excès, ne fournit d'abord pas de précipité, parce que le tungstate acide d'antimoine qui se forme se redissout dans l'excès du bitungstate sodique. Le mélange des liqueurs acquiert seulement une teinte jaune prononcée.

Mais si l'on renverse l'opération, c'est-à-dire si l'on ajoute la solution de bitungstate de soude dans celle d'émétique, on obtient aussitôt une poudre jaunâtre, lourde, notablement soluble dans l'eau, qui constitue un tungstate acide d'antimoine ayant pour formule

$$5(TuO^3), Sb^2O^3, 4HO.$$

Ce sel n'est pas décomposable par l'eau, parce qu'il contient une grande quantité d'acide tungstique par rapport à l'oxyde d'antimoine.

L'eau mère qui surnage le précipité au moment où il vient d'être préparé est toujours notablement colorée en jaune, par suite de la dissolution partielle de ce tungstate

d'antimoine, et il suffit de la concentrer avec soin pour en retirer une nouvelle quantité de sel.

Le tungstate acide d'antimoine est soluble dans 8 parties d'eau à + 15°, et, lorsqu'il a été séché au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, il a une teinte jaune-paille.

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$5\,TuO^3$	76,70	75,95	76,30
Sb^2O^3..........	18,17	18,95	18,97
$4\,HO$..........	5,13	5,10	4,73
	100,00	100,00	100,00

Après sa déshydratation, ce sel a une teinte verte, et, si on le chauffe au rouge, il entre en fusion.

Lorsqu'il est à peu près dépouillé de tous les sels étrangers qu'il retient après sa préparation, il passe facilement, avec les eaux de lavage, à travers les pores du papier à filtrer.

§ XV. — *Tungstates de bismuth.*

1° La préparation du tungstate neutre de bismuth nous a offert des difficultés à peu près insurmontables. En effet, pour obtenir un produit pur et d'une composition définie, le sel bismuthique à traiter par le tungstate neutre de soude doit réunir la double condition d'être soluble sans décomposition dans l'eau et de ne pas contenir un excès d'acide minéral ou organique, voire même d'acide acétique. S'il en était ainsi, il se formerait un mélange de tungstate basique et de tungstate acide de bismuth.

Nous allons néanmoins indiquer les tentatives que nous avons faites pour obtenir avec le tungstate neutre de soude un composé défini.

Dans de l'eau distillée contenant le dixième de son poids

de glycérine, nous avons broyé des cristaux de nitrate de bismuth cristallisé : par ce moyen, nous avons pu étendre à volonté la solution du nitrate de bismuth sans précipiter de sous-sel, et partant sans mettre de l'acide nitrique en liberté.

Cette solution, aussi concentrée que possible, versée dans une solution aqueuse et également très-concentrée de tungstate neutre de soude, y occasionne un abondant précipité blanc qui est lavé, séché au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, et enfin analysé.

Mais les écarts notables des nombres que nous avons obtenus par l'examen de précipités provenant de plusieurs préparations distinctes nous ont montré que l'eau, même pendant les premiers lavages, décomposait le tungstate de bismuth en tungstate acide qui se dissolvait dans le liquide et en tungstates basiques ayant une composition très-variable. Ce résultat était, du reste, facile à prévoir.

2° *Tungstate acide.* — Le tungstate acide de bismuth étant très-soluble dans l'eau, nous avons dû recourir à un moyen différent du précédent pour obtenir une solution de nitrate de bismuth sans glycérine, non décomposable par l'eau et sans excès d'acide nitrique. Pour cela, nous avons employé l'acétate de soude qui, malgré l'excès d'acide acétique mis en liberté par le nitrate bismuthique, ne nuit en rien à la réaction.

Nous avons donc fait dissoudre dans de l'eau chaude une petite quantité d'acétate de soude, et nous y avons ajouté peu à peu du nitrate de bismuth cristallisé et broyé finement. Cette solution, composée de nitrate et d'acétate de bismuth mélangés d'un peu de nitrate de soude et d'acide acétique libre, versée dans du bitungstate de soude dissous dans une très-petite quantité d'eau, produit des cristaux blancs, micacés, que l'on ne peut laver parce qu'ils sont très-solubles dans l'eau et que les recristallisations al-

tèrent. Ce sel est un tungstate acide de bismuth qui a pour composition

$$6(TuO^3), Bi^2O^3, 8HO?,$$

mais que l'on peut représenter également par

$$3(TuO^3), Bi^2O^3 + 3(TuO^3), Aq.$$

Nous n'indiquons pas ici les résultats numériques de l'analyse de ce sel, et nous marquons d'un point d'interrogation son hydratation, parce que les dosages de l'acide tungstique et de l'eau se sont un peu trop écartés des quantités exigées par le calcul. Cela provient de ce qu'il ne peut être soumis à des lavages convenables, et qu'une redissolution dans l'eau ne le dépouille pas d'un peu d'acide acétique ou de sels étrangers qu'il retient toujours. Pour en établir la formule, sinon absolument certaine, du moins très-probable en ce qui concerne son hydratation, nous avons dû opérer avec du tungstate chauffé à 100 degrés.

Mais la proportion d'acide tungstique pour un sel anhydre était très-rapprochée de celle exigée par la théorie.

§ XVI. — *Tungstates de plomb.*

1° *Tungstate neutre.* — L'oxyde de plomb forme, avec l'acide tungstique, un tungstate neutre qui a la même composition que la scheelitine. Pour l'obtenir, on verse une solution d'acétate neutre de plomb dans du tungstate neutre de soude en solution concentrée ou étendue. Le précipité qui prend naissance est blanc, lourd, amorphe, inaltérable à l'air, soluble dans environ 4000 parties d'eau à + 15°, et il a pour composition

$$TuO^3, PbO.$$

En voici l'analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3..........	58,74	58,16	58,00
PbO..........	41,26	41,84	42,00
	100,00	100,00	100,00

Chauffé à une température élevée, il se déshydrate tout en conservant sa teinte blanche, et il n'entre pas en fusion.

2° *Bitungstate.* — Avec le bitungstate de soude, l'acétate neutre de plomb donne d'abord un précipité ayant la plus grande ressemblance avec le précédent; mais, lorsqu'on le sèche à l'étuve ou au bain-marie, il se contracte et se convertit en une masse dure, un peu translucide, soluble dans environ 80 parties d'eau à + 15°; il a pour composition

$$2(TuO^3), PbO, 2HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$.........	65,16	65,47	64,17
PbO..........	30,24	30,15	30,85
2HO..........	4,60	4,38	4,98
	100,00	100,00	100,00

Nous avons dû faire un certain nombre d'analyses du bitungstate de plomb afin d'en établir la composition, parce que la proportion d'acide tungstique se trouvait presque toujours supérieure à celle exigée par le calcul. Cela provient de la difficulté d'isoler la totalité de l'oxyde de plomb par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, le bitungstate de plomb étant, comme nous l'avons dit plus haut, très-dur, difficile à réduire en poudre lorsqu'il est sec, et, partant, moins facilement décomposable par les acides.

Après sa déshydratation, ce sel prend une teinte lilas, et, si on le chauffe au rouge, il fond.

§ XVII. — *Tungstates de cuivre.*

1° *Tungstate neutre.* — L'acétate neutre de cuivre dissous dans l'eau, traité par le tungstate neutre de soude en solution concentrée ou étendue, donne un précipité vert clair, volumineux, amorphe, qui représente le tungstate neutre de cuivre ayant pour composition

$$TuO^3, CuO, 2HO.$$

En voici l'analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
TuO^3..........	66,88	66,09	66,78
CuO..........	22,23	23,15	22,86
2HO..........	10,89	10,76	10,36
	100,00	100,00	100,00

100 centimètres cubes d'eau à + 15° en dissolvent à peine $0^{gr},1$.

Après sa déshydratation, le tungstate neutre de cuivre est vert brunâtre, et, si on le chauffe au rouge, il se convertit en une poudre noire.

2° *Bitungstate.* — Le mélange de deux solutions concentrées, l'une d'acétate neutre de cuivre, l'autre de bitungstate de soude, produit un précipité vert légèrement bleuâtre, amorphe, soluble dans environ 300 parties d'eau à + 15°, et qui a pour composition

$$2(TuO^3), CuO, 5HO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$2TuO^3$........	73,08	72,97	73,25
CuO..........	12,51	12,41	12,55
5HO..........	14,41	14,62	14,20
	100,00	100,00	100,00

Le bitungstate de cuivre, après sa déshydratation par la chaleur, se convertit en une poudre jaune brunâtre.

Comme les bitungstates de nickel et de cobalt, le bitungstate de cuivre est susceptible de cristalliser; ainsi, l'eau mère au sein de laquelle il s'est formé possède une teinte bleue indiquant la dissolution d'une notable quantité de bitungstate de cuivre, que favorise encore un excès de bitungstate de soude. Or, si l'on fait concentrer au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique une partie de cette eau mère, on obtient des aiguilles prismatiques fines, mélangées avec du bitungstate de cuivre sous la forme amorphe. La difficulté de séparer ces deux genres de sels ne nous a pas permis de les analyser, afin de déterminer l'hydratation des cristaux; nous supposons cependant que le bitungstate de cuivre cristallisé est plus hydraté que le bitungstate amorphe.

§ XVIII. — *Tungstates de mercure.*

La composition des tungstates de mercure s'éloigne d'une manière sensible de la constitution de tous les tungstates de mono-oxyde indiqués dans ce Mémoire. La proportion de l'acide tungstique et du proto ou du bioxyde de mercure, sauf pour l'un des sels, n'est pas toujours dans le rapport de 1 à 1 et de 2 à 1.

Les Traités de Chimie signalent trois tungstates de mercure :

Le premier, qui aurait pour formule TuO^3, Hg^2O, se formerait par la décomposition du protonitrate de mercure sous l'influence du tungstate de soude.

Le deuxième, que l'on représente ainsi : $2(TuO^3), 3HgO$, prendrait naissance par la réaction du bichlorure de mercure et du tungstate de soude.

Le troisième, enfin, aurait pour composition $3(TuO^3), 2HgO$ et s'obtiendrait en faisant réagir le tungstate de soude sur le nitrate de bioxyde de mercure.

Nos expériences s'éloignent beaucoup de tous ces résultats, probablement parce que nous avons pu, mieux que nos devanciers, distinguer les réactions qui interviennent entre les sels mercuriels et les tungstates de soude définis.

En effet, l'étude approfondie que nous avons faite de l'action méthodique du tungstate neutre et du bitungstate de soude sur le nitrate, l'acétate et le bichlorure de mercure nous a fait découvrir quatre tungstates de mercure parfaitement définis, dont voici les formules :

$3(TuO^3), 2Hg^2O, 8HO$...	Tungstate mercureux basique.
TuO^3, HgO..............	Tungstate mercurique neutre.
$5(TuO^3), 3HgO, 5HO$....	Tungstate mercurique basique.
$3(TuO^3) HgO, 7HO$......	Tritungstate mercurique.

Disons tout de suite que la préparation de ces sels, à l'état de pureté, nous a offert des difficultés de plus d'un genre, parce que nous n'avions pour décomposer le tungstate neutre et le bitungstate de soude qu'un choix assez limité de sels mercuriels, solubles sans décomposition par l'eau et neutres ou à peu près au papier de tournesol ; or, nous avons indiqué, en commençant, combien il était indispensable d'opérer avec des sels métalliques sans excès d'acide pour obtenir des tungstates d'une composition constante. D'autre part, nous avons découvert que, pour certains de ces sels, il n'était pas indifférent de se servir de bichlorure de mercure ou d'acétate bimercurique.

A. — Tungstates mercureux.

On sait que le nitrate de bismuth cristallisé et mélangé à la glycérine peut se dissoudre dans l'eau sans se dédoubler en sel acide et en sel basique.

Le nitrate de protoxyde de mercure est absolument dans le même cas, suivant les expériences de M. Yvon.

Nous avons donc broyé des cristaux réguliers de nitrate mercureux avec un peu de glycérine et nous y avons ajouté

peu à peu de l'eau distillée jusqu'à dissolution complète du sel.

La solution mercurielle, filtrée et versée dans du tungstate neutre de soude, dissous dans 8 à 10 fois son poids d'eau distillée, a d'abord donné un précipité jaune qui représente bien le tungstate neutre de protoxyde de mercure; seulement, il est impossible de le laver et de le sécher sans le décomposer. Il acquiert alors une teinte qui varie du jaune verdâtre au jaune brunâtre, et, si on l'examine dans cet état, on constate sans peine qu'il contient du mercure métallique et du tungstate de bioxyde de mercure.

1° *Tungstate mercureux basique.* — Une solution de nitrate mercureux, préparée comme nous venons de le dire, versée dans du bitungstate de soude dissous dans une très-petite quantité d'eau, y occasionne un dépôt jaune clair, très-stable et d'une composition constante. Ce sel est soluble dans environ 100 fois son poids d'eau à $+15°$ et sa formule se représente ainsi :

$$3(TuO^3),\ 2(Hg^2O),\ 8HO.$$

En voici l'analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$3TuO^3$	40,98	41,11	41,63
$2Hg^2O$	50,26	50,00	49,76
$8HO$	8,76	8,89	8,61
	100,00	100,00	100,00

Lorsqu'il est déshydraté à une température modérée, le tungstate mercureux basique possède une teinte jaune plus claire que lorsqu'il est hydraté. Chauffé au rouge, il laisse comme résidu de l'acide tungstique en poudre jaune verdâtre.

B. — TUNGSTATES MERCURIQUES.

2° *Tungstate mercurique neutre.* — Une solution aqueuse concentrée d'acétate de bioxyde de mercure aussi neutre que possible, versée dans du tungstate neutre de soude en solution saturée, donne un dépôt jaune-paille, peu soluble dans l'eau, qui passe à la teinte jaune-citron lorsqu'il est sec.

Le sel qui se forme ainsi est le tungstate neutre de bioxyde de mercure, ayant pour formule

$$TuO^3, HgO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
TuO^3..........	50,14	51,03	51,78
HgO..........	49,86	48,97	48,22
	100,00	100,00	100,00

La composition de ce sel a exigé un certain nombre d'expériences, parce qu'il ne jouit pas d'une grande stabilité. Si, en effet, on prolonge trop longtemps les lavages à l'eau distillée pour le purifier, on le décompose partiellement, et alors il acquiert une teinte plus ou moins rosée, qui indique par là la mise en liberté d'un peu d'oxyde mercurique. Cet inconvénient est un obstacle à sa préparation comme au dosage très-exact de ses principes constituants.

3° *Tungstate mercurique basique.* — L'acétate de bioxyde de mercure et le bitungstate de soude, dissous séparément dans une petite quantité d'eau et à équivalents égaux, donnent, par leur mélange, un précipité blanc, très-légèrement jaunâtre, amorphe, soluble dans environ 250 parties d'eau à + 15°.

Le tungstate mercurique qui se forme ainsi est, de tous les tungstates décrits dans ce travail, le plus difficile à obtenir pur, parce que, malgré la présence de l'acétate de

soude qui existe dans son eau mère, il passe toujours à travers les pores du papier à filtrer. Le seul moyen de le purifier consiste à le laver par décantation, et pour cela il faut un temps très-long.

Sa formule s'exprime par $5(TuO^3), 3HgO, 5HO$, qui peut aussi être représentée par

$$2(TuO^3HgO) + 3(TuO^3)HgO,$$

c'est-à-dire par un sel double composé de 2 équivalents du tungstate neutre mercurique indiqué plus haut et de 1 équivalent de tritungstate mercurique, que nous faisons connaître plus bas.

Dans tous les cas, voici les résultats de son analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$5TuO^3$	61,37	61,28	61,13
$3HgO$.........	34,44	34,26	34,13
$5HO$..........	4,19	4,46	4,74
	100,00	100,00	100,00

Ce sel résiste assez bien à l'action d'une chaleur modérée et de la lumière ; chauffé à une température plus élevée, il se décompose en laissant comme résidu de l'acide tungstique en poudre jaune verdâtre.

4° *Tritungstate mercurique.* — Pour la préparation du tungstate mercurique, il n'est pas indifférent, avons-nous dit plus haut, d'employer un sel mercurique organique, tel que l'acétate, à la place du bichlorure de mercure, car les précipités qui en résultent n'ont pas la même composition.

Millon, dans son remarquable Mémoire intitulé : *Recherches chimiques sur le mercure et sur les constitutions salines* (1), a fait observer que le bichlorure de mercure

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 333; 1846.

présentait dans ses réactions des phénomènes particuliers qui le séparaient tout à fait des autres chlorures métalliques et des sels de bioxyde de mercure : c'est ainsi que les carbonates et les bicarbonates alcalins ne forment jamais, par leur mélange avec le sublimé corrosif, les carbonates de mercure qui se produisent, et même avec facilité, avec les autres sels mercuriels, par la voie des doubles décompositions.

Nous avons vu tout à l'heure que l'acétate mercurique et le bitungstate de soude donnaient un tungstate mercurique basique 5 TuO^3), 3HgO, 5HO; nous allons montrer maintenant que, si l'on se sert de bichlorure de mercure au lieu d'acétate mercurique, c'est un tritungstate mercurique de la formule 3(TuO^3), HgO, 7HO qui prend naissance.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution aqueuse et saturée de bichlorure de mercure, et jusqu'à cessation de précipité, dans du tungstate neutre de soude en solution très-concentrée, on obtient un dépôt jaune, volumineux, peu dense, qui n'est pas en rapport avec la proportion des deux sels mis en présence.

Mais le précipité qui se produit ainsi a une existence éphémère; bientôt sa teinte jaune disparaît et est remplacée par une teinte rouge pourpre ou violette. Indépendamment de ces deux colorations successives, il acquiert une plus grande densité et il se rassemble très-vite au fond de la liqueur de précipitation.

Ce dépôt, soumis à l'analyse, est de l'oxydochlorure de mercure, ayant pour composition ClHg + 2HgO, que Millon a déjà signalé en décomposant le bichlorure de mercure par le bicarbonate de potasse.

Mais, si l'on fait concentrer à l'étuve le liquide séparé de cet oxydochlorure de mercure, on obtient des cristaux prismatiques à base de rectangle, très-réguliers, assez volumineux, qui consistent en tritungstate de mercure.

L'équation rend, du reste, parfaitement compte de la réaction :

$$4(\mathrm{ClHg}) + 3(\mathrm{TuO^3, NaO}) = 3(\mathrm{TuO^3})\mathrm{HgO} + 3\mathrm{ClNa} + \mathrm{ClHg, 2HgO}.$$

Mais voici un procédé plus simple pour préparer le tritungstate de mercure, en ce qu'il ne donne pas lieu à la production préalable de l'oxydochlorure de mercure.

On fait dissoudre deux équivalents de bitungstate de soude dans une suffisante quantité d'eau distillée et, d'autre part, on fait une solution aqueuse et saturée d'un équivalent de bichlorure de mercure. Les liqueurs étant mélangées ne donnent aucune réaction apparente ; mais, si l'on fait concentrer le liquide à l'étuve, il se forme les mêmes cristaux dont nous venons de parler.

La formule de ce sel se représente ainsi :

$$3(\mathrm{TuO^3}), \mathrm{HgO}, 7\mathrm{HO},$$

et l'équation suivante rend bien compte de la réaction qui le produit :

$$4(\mathrm{TuO^3}), 2\mathrm{NaO} + \mathrm{ClHg} = 3(\mathrm{TuO^3}), \mathrm{HgO} + \mathrm{TuO^3, NaO} + \mathrm{ClNa}.$$

Son analyse nous a donné [1] :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3\mathrm{TuO^3}$	67,59	67,02	67,04
HgO	20,14	20,48	20,81
7HO	12,27	12,50	12,15
	100,00	100,00	100,00

[1] Pour analyser ce sel, comme du reste tous les tungstates à base d'oxyde mercurique, on est obligé de le décomposer par un mélange d'acide chlorhydrique et de sel ammoniac, afin de séparer de l'acide tungstique insoluble tout le bichlorure de mercure, rendu ainsi très-soluble dans l'eau. Quant au tungstate mercureux, l'addition préalable d'un peu d'acide nitrique est indispensable pour convertir l'oxyde mercureux en oxyde mercurique.

Le tritungstate de mercure se dissout dans environ 120 parties d'eau à + 15°. Exposé à l'action de la chaleur, il se déshydrate sans perdre sa forme cristalline, il devient seulement opaque et, si on le chauffe au rouge, il se décompose en laissant pour résidu de l'acide tungstique.

§ XIX. — *Tungstates d'argent.*

L'acétate d'argent étant insoluble dans l'eau, nous avons dû recourir au nitrate de ce métal pour en préparer les tungstates.

1° *Tungstate neutre.* — Le nitrate d'argent fondu et le tungstate neutre de soude produisent, par le mélange de leurs solutions, un précipité blanc sale, amorphe, lourd, un peu caillebotté, qui constitue le tungstate neutre d'argent, ayant pour composition

$$TuO^3, AgO.$$

Lorsque ce sel est humide, il ne s'altère pas à l'air, s'il est pur; mais, s'il est imprégné de matières organiques, il devient brun rougeâtre; ainsi le papier d'un filtre qui le contient acquiert rapidement, par son exposition à l'air, une coloration brune.

En voici l'analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
TuO^3	49,82	49,79	50,00
AgO	50,18	50,21	50,00
	100,00	100,00	100,00

Le tungstate neutre d'argent se dissout dans environ 5000 parties d'eau à + 15°, et la chaleur le convertit en une poudre violette.

2° *Bitungstate.* — Si, au tungstate neutre de soude, on

substitue le bitungstate de cette base, on obtient, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, amorphe, moins lourd que le précédent, mais qui traverse facilement les pores du papier à filtrer dès qu'il est dépouillé du liquide au sein duquel il s'est formé.

Ce précipité est le bitungstate d'argent, dont la formule s'exprime par

$$2(TuO^3), AgO, HO.$$

Son analyse nous a donné :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$2TuO^3$........	65,28	65,14	65,34
AgO.........	31,67	31,87	32,14
HO..........	3,05	2,99	2,52
	100,00	100,00	100,00

Ce sel est soluble dans environ 5000 parties d'eau à + 15°. Une température modérée le déshydrate et le convertit en une poudre violette. Chauffé au rouge, il entre en fusion.

Nous résumons, dans le tableau suivant, les formules des nouveaux composés étudiés dans ce Mémoire

Tungstates de baryte........	TuO^3, BaO, $2(TuO^3), BaO, HO$.
Tungstates de strontiane......	TuO^3, SrO, $2(TuO^3), SrO, 3HO$.
Tungstates de chaux........	TuO^3, CaO, $2(TuO^3), CaO$, $2(TuO^3), CaO, 3HO$.
Tungstates de magnésie.......	$TuO^3, MgO, 3HO$, $2(TuO^3), MgO, 8HO$.
Tungstates d'alumine........	$3(TuO^3), Al^2O^3, 8HO$, $4(TuO^3), Al^2O^3, 9HO$.

Tungstates de manganèse.....	TuO^3, MnO, HO,
	$2(TuO^3), MnO, 3HO$.
Tungstates de fer...........	$3(TuO^3), 2(Fe^2O^3)6HO$,
	$2(TuO^3), Fe^2, O^3\ 4HO$.
Tungstates de chrome........	$2(TuO^3), Cr^2O^3, 5HO$,
	$3(TuO^3), Cr^2O^3, 3HO$,
	$4(TuO^3), Cr^2O^3, 6HO$.
Tungstates de nickel.........	$TuO^3, NiO, 5HO$,
	$2(TuO^3), NiO, 5HO$.
Tungstates de cobalt.........	$TuO^3, CoO, 2HO$,
	$2(TuO^3), CoO, 5HO$,
	$2(TuO^3), CoO, 8HO$.
Tungstates d'urane..........	$TuO^3, U^2O^3, 2HO$,
	$3(TuO^3), U^2O^3, 5HO$.
Tungstates de zinc..........	TuO^3, ZnO, HO,
	$2(TuO^3), ZnO, 3HO$.
Tungstates de cadmium......	$TuO^3 CdO$,
	$2(TuO^3), CdO, 3HO$.
Tungstate d'antimoine........	$5(TuO^3), Sb^2O^3, 4HO$.
Tungstate de bismuth........	$6(TuO^3), Bi^2O^3, 8HO$?
Tungstates de plomb........	TuO^3, PbO,
	$2(TuO^3), PbO, 2HO$.
Tungstates de cuivre........	$TuO^3, CuO, 2HO$,
	$2(TuO^3), CuO, 5HO$.
Tungstates de mercure.......	$3(TuO^3) 2(Hg^2O) 8HO$,
	TuO^3, HgO,
	$5(TuO^3), 3HgO, 5HO$,
	$3(TuO^3), HgO, 7HO$.
Tungstates d'argent..........	TuO^3, AgO,
	$2(TuO^3), AgO, HO$.

RECHERCHES SUR LES INTERFÉRENCES CALORIFIQUES [1];

PAR MM. FIZEAU ET FOUCAULT.

Académie des Sciences, 27 septembre 1847.

Extrait du *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault* [2].

Les expériences que nous allons rapporter ont été entreprises afin de rechercher si les rayons calorifiques donnent lieu, comme les rayons lumineux, à des phénomènes d'interférence. Cette classe de phénomènes, qui résulte des influences mutuelles que deux rayons exercent l'un sur l'autre et en vertu desquelles ces rayons peuvent s'ajouter ou se détruire mutuellement, acquiert une importance considérable par les conséquences qui en résultent relativement à la nature de l'agent qui les produit. Ce sont, en effet, ces phénomènes qui ont conduit à abandonner la théorie de l'émission de la lumière, et à considérer celle-ci comme constituée par des mouvements ondulatoires se propageant dans un fluide universellement répandu.

Les analogies nombreuses révélées par l'expérience entre les propriétés des rayons calorifiques et celles des rayons lumineux ont amené à étendre l'idée des mouvements ondulatoires aux rayons calorifiques. Cette manière de

---

(1) Nous devons à M. Fizeau de pouvoir donner le texte et les figures de ce Mémoire, qui n'a pas été publié.

(2) *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault*, publié par Mme Ve FOUCAULT, sa mère, mis en ordre par M. GARIEL, ingénieur des Ponts et Chaussées, professeur agrégé de Physique à la Faculté de Médecine de Paris, et précédé d'une Notice sur les OEuvres de L. Foucault, par M. J. BERTRAND, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. Un beau volume in-4, avec un atlas de même format contenant 19 planches gravées sur cuivre; 1878. Paris, Gauthier-Villars.

voir est généralement admise aujourd'hui, et cependant elle n'est fondée que sur des analogies, car aucune des propriétés observées jusqu'ici dans les rayons calorifiques ne révèle en eux une nature ondulatoire. L'existence de phénomènes d'interférence serait décisive dans cette question et fournirait à la théorie de la chaleur rayonnante une base aussi solide que celle sur laquelle repose la théorie de la lumière.

La recherche de phénomènes d'interférence dans les rayons calorifiques devait, en outre, jeter un grand jour sur la question distincte de la précédente et également importante, celle de savoir si la chaleur rayonnante et la lumière doivent être considérées comme étant d'une nature différente ou identique. Les premières expériences de M. Melloni avaient révélé des différences considérables et même des oppositions entre les propriétés des deux agents; ainsi, des corps transparents pour la lumière arrêtaient la chaleur et des corps opaques la laissaient passer. Ces phénomènes ne parurent explicables qu'en admettant une différence de nature entre la chaleur et la lumière; toutefois, dans ces derniers temps, ce même savant a fait de nouvelles expériences qui ont donné à la théorie contraire des résultats plus favorables. Dans ses derniers Mémoires, il se déclare même formellement partisan de la théorie de l'identité. On verra par la suite de ce Mémoire combien les résultats de nos expériences sont favorables à cette manière de voir.

Si les interférences des rayons calorifiques n'ont pas encore été constatées jusqu'ici, on doit en rechercher la cause dans les difficultés que présentent ces recherches, difficultés dont nous devons dire quelques mots, afin d'expliquer la nécessité des dispositions qui ont été adoptées dans les expériences. Il faut dire d'abord que les seules circonstances dans lesquelles il nous ait paru possible de tenter cette étude sont celles dans lesquelles les rayons lumi-

neux interfèrent; ainsi, *le procédé d'observation a consisté à chercher quelle est la distribution de la chaleur dans les divers phénomènes d'interférence de la lumière.* Mais l'on sait combien ces phénomènes sont délicats à produire, puisqu'ils dépendent de quantités aussi petites que les longueurs d'ondulation, longueurs qui, pour les rayons situés au milieu du spectre solaire, ne dépassent pas un demi-millième de millimètre. Les alternatives de couleurs ou d'éclat et d'obscurité qui constituent les franges d'interférence se produisent en général dans des points très-rapprochés les uns des autres : ce sont de petits phénomènes qu'il faut observer de près et souvent à la loupe.

L'intensité des rayons qui concourent à la production des franges est encore une cause de difficultés; la source d'où la lumière émane ne doit avoir que de petites dimensions, et, par suite, l'intensité est nécessairement très-limitée.

Ainsi les expériences devaient consister à comparer les élévations de température produites par des rayons d'une faible intensité et dans des points très-voisins les uns des autres.

Les instruments thermoscopiques que l'on emploie pour étudier l'action calorifique de rayons très-faibles, tels que le thermomètre différentiel à air et la pile thermo-électrique de M. Melloni, ne pouvaient pas convenir dans ces circonstances; ces instruments présentent une surface trop étendue, et il ne nous a pas paru possible d'en modifier la construction de manière à les rendre propres à ces recherches.

Nous avons fait usage de *thermomètres à liquides* auxquels on peut donner des dimensions très-petites en leur conservant une grande sensibilité.

Les mouvements de la colonne *étaient observés au microscope* et mesurés au moyen de divisions placées dans l'oculaire. Parmi plusieurs thermomètres très-petits qui

ont été essayés, le n° 5 s'est trouvé supérieur aux autres; c'est celui qui a été employé pour les expériences rapportées dans ce travail.

Ce thermomètre est à alcool ; le réservoir est sphérique et de $1^{mm},1$ de diamètre; la moitié de la surface sphérique a été couverte de noir de fumée; c'est sur cette surface que tombaient les rayons.

Malgré ses petites dimensions, l'instrument est encore très-sensible; pour 1 degré centigrade, la colonne parcourt une étendue d'environ $0^{m},008$, et cette valeur est sensiblement la même pour plusieurs degrés successifs.

Lorsque l'on observe les mouvements de la colonne au moyen du microscope, les indications de l'instrument acquièrent une délicatesse bien plus grande.

Le micromètre placé dans l'oculaire étant divisé en dixièmes de millimètre, on a placé au foyer du microscope, au lieu du thermomètre, une échelle divisée, et l'on a trouvé qu'un demi-millimètre de cette échelle occupait sensiblement 25 divisions de l'oculaire; or, un degré occupant sur la tige du thermomètre une étendue de $0^{m},008$, on voit que chaque division de l'oculaire parcourue par la colonne vaut $\frac{1}{400}$ de degré.

La chaleur d'une bougie placée à une distance de $0^{m},50$, sans écran intermédiaire, produit dans la colonne un mouvement de 7 divisions. L'instrument possède, en outre, la propriété de donner des indications dans un temps très-court. Dans nos expériences, le temps nécessaire pour que la colonne parvînt à son état stationnaire a toujours été compris entre 30 et 60 secondes.

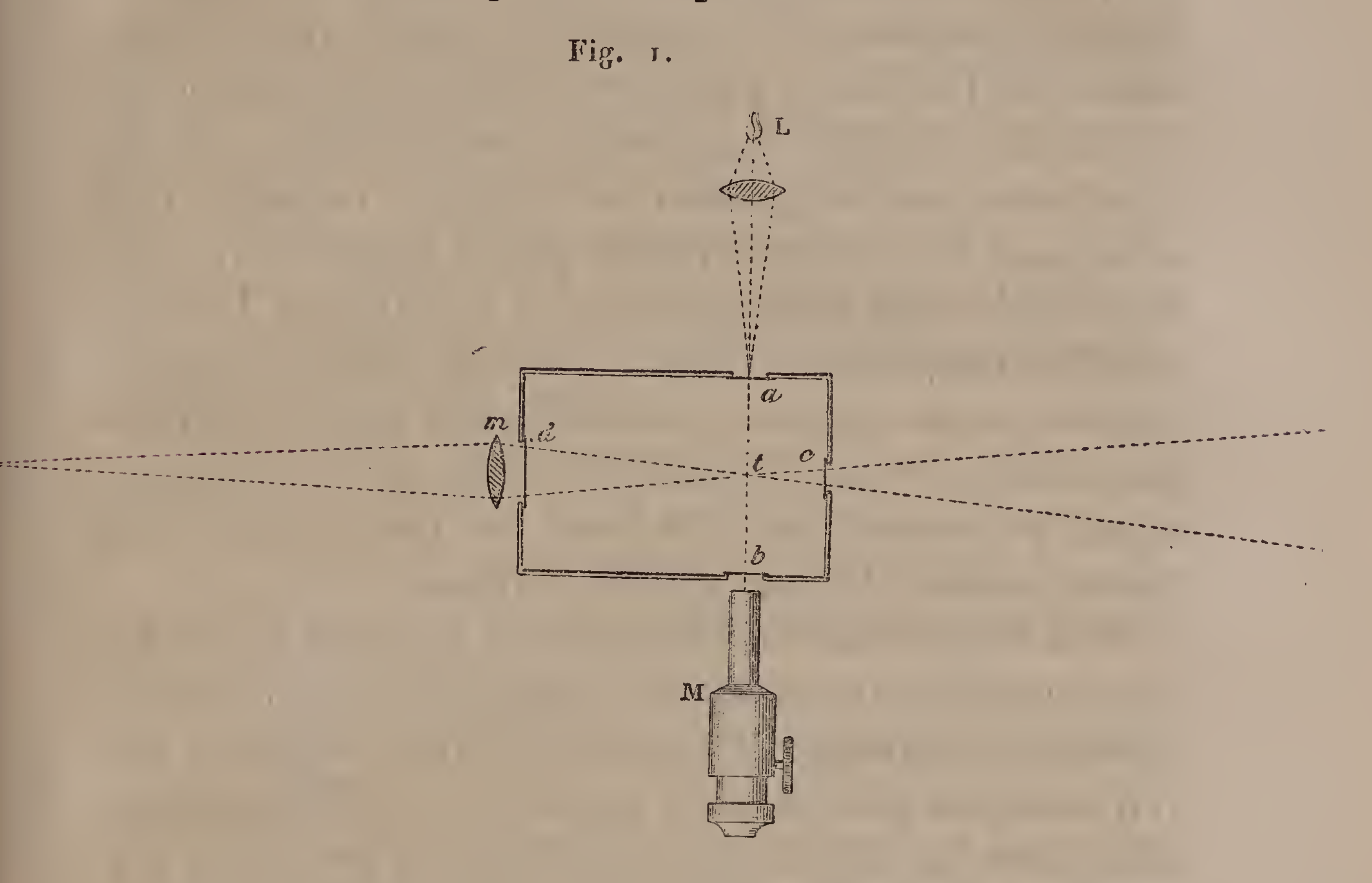
Pour apprécier ces faibles changements de température, il a fallu garantir l'instrument des mouvements de l'air et de l'influence calorifique de l'observateur. La *fig.* 1 représente la disposition adoptée.

Le thermomètre fixé sur un support était placé en *t* dans une enceinte en bois exactement close; quatre ouver-

tures *a*, *b*, *c*, *d*, percées dans les parois de cette enceinte, étaient fermées avec des glaces.

Une lampe placée en L éclairait la tige de l'instrument à travers la glace *a*, qui était dépolie.

Fig. 1.



L'éclairement, dans ce cas, est bien meilleur ; une lentille servait à concentrer la lumière sur cette glace.

Par la glace *b*, on observait au moyen du microscope M ; les rayons soumis à l'expérience pénétraient à travers la glace *c*, rencontraient la boule du thermomètre en *t*, qui formait écran pour une partie d'entre eux, et sortaient par la quatrième glace *d*.

Dans ces expériences, il était nécessaire de connaître exactement la position du thermomètre dans le phénomène lumineux soumis à l'examen ; on a satisfait à cette condition en plaçant sur le trajet des rayons, à leur sortie de l'appareil, d'abord une lentille *m*, puis un écran blanc N, à des distances relatives telles, qu'il se formait sur l'écran une image nette de la boule du thermomètre ; on pouvait ainsi observer sur l'écran la position du thermomètre par

rapport aux franges, comme si l'écran avait été placé au lieu même occupé par le thermomètre.

Dans cette disposition, l'on voit que le thermomètre ne pouvait pas être déplacé pour explorer les diverses franges; c'était, au contraire, le système des franges qui était mobile et que l'on faisait passer sur la boule du thermomètre.

Les élévations de température observées dans ces circonstances sont en général très-petites; rarement elles atteignent 40 divisions et n'ont jamais dépassé 50; ainsi, en général, elles sont inférieures à $\frac{1}{10}$ de degré. Pour des excès de température compris dans des limites aussi restreintes, on doit regarder comme certain que les excès sont proportionnels aux intensités des rayons qu'ils produisent; ainsi, la mesure des élévations de température donne immédiatement les intensités des rayons.

Si la température de l'enceinte où est placé le thermomètre pouvait être maintenue parfaitement stationnaire, la mesure dont nous parlons serait facile et certaine; mais il n'en est pas ainsi, et cette température varie toujours un peu; aussi la colonne thermométrique n'est jamais parfaitement immobile; elle est toujours animée d'un mouvement d'élévation ou d'abaissement qui toutefois n'a jamais lieu que d'une manière lente et uniforme.

Ce mouvement propre de la colonne tantôt s'ajoute au mouvement dû à l'action calorifique des rayons, tantôt s'en retranche; mais, comme il est sensiblement uniforme, il est facile de rendre son influence nulle. Pour cela, on fait deux observations : l'une par élévation, en admettant les rayons; l'autre par abaissement, en les interceptant. La demi-somme des deux nombres obtenus est l'élévation de température due à l'action seule des rayons.

Les phénomènes lumineux qui ont été soumis à ces moyens d'observation sont :

1° Les franges d'interférence produites au moyen de deux miroirs inclinés l'un sur l'autre;

2° Les spectres à bandes obtenus en analysant par le prisme les phénomènes d'interférence produits dans la lumière polarisée par les lames cristallisées.

L'étude de la répartition de la chaleur dans ces spectres devait présenter beaucoup d'intérêt; car, non-seulement elle devait permettre de décider si les bandes alternativement brillantes et obscures que l'interférence y produit sont communes au spectre lumineux et au cercle calorifique, mais encore si les rayons calorifiques invisibles qui existent au delà de l'extrémité rouge possèdent, comme la lumière, la propriété d'interférer.

3° Enfin, nous avons étudié également le phénomène de la diffraction produite par un bord rectiligne unique. La doctrine des interférences jouant un rôle important dans l'explication théorique de la diffraction, cette étude se rattachait naturellement à notre sujet.

1° *Franges d'interférence produites au moyen de deux miroirs inclinés l'un sur l'autre.* — Nous rappellerons seulement en quelques mots les conditions dans lesquelles cet important phénomène se produit, afin de pouvoir expliquer les dispositions particulières que nos recherches ont rendues nécessaires.

Lorsque l'on reçoit la lumière émanée d'une source lumineuse de petites dimensions sur un système de deux miroirs plans inclinés l'un sur l'autre sous un angle peu différent de 180 degrés, de manière à produire après la réflexion un entre-croisement des rayons réfléchis par l'un et l'autre miroir, on voit apparaître, dans le lieu de l'espace où les deux faisceaux se rencontrent ainsi, des lignes alternativement lumineuses et obscures, sensiblement rectilignes et parallèles entre elles lorsqu'on ne les observe que dans une petite étendue.

Ces franges ont une largeur particulière dans chaque espèce de lumière simple et sont d'autant plus resserrées que les rayons qui les produisent sont plus réfrangibles; il

en résulte, lorsque l'on emploie la lumière blanche, un phénomène compliqué de la superposition de tous les systèmes de franges produits par les rayons simples de diverses couleurs.

Dans cette circonstance, les franges sont colorées d'une manière variée et disposées symétriquement des deux côtés d'une frange blanche centrale. Quelques essais nous ont bientôt fait voir que l'emploi de la lumière blanche était nécessaire pour produire le phénomène avec l'intensité convenable à l'étude thermométrique que nous voulions faire.

La grandeur des franges était une condition très-importante; il fallait qu'elles fussent beaucoup plus larges qu'elles ne sont ordinairement lorsque l'on produit le phénomène dans le but d'observer seulement les interférences des deux faisceaux ou de mesurer les longueurs d'ondulation, comme l'a fait Fresnel; car évidemment leurs dimensions devaient surpasser celles du thermomètre destiné à donner la température de leurs diverses parties. Le raisonnement et l'expérience montrent que plusieurs éléments influent sur cette grandeur; d'abord la distance à laquelle on observe le phénomène : plus on s'éloigne de l'appareil des miroirs et plus les franges se dilatent, mais en perdant de l'intensité; en second lieu, la distance qui sépare l'appareil des miroirs de la source de lumière : plus on diminue cette distance et plus les franges se dilatent sans perdre d'intensité, mais en devenant moins nettes; enfin, l'angle que forment entre eux les deux miroirs: plus cet angle s'approche de 180 degrés et plus les franges sont larges. Mais, en augmentant la valeur de cet angle, on introduit une autre cause de complication qui dépend de la diffraction que la lumière éprouve sur les bords des miroirs; lorsque les deux miroirs sont presque dans le même plan, les deux faisceaux ne se rencontrent que dans une petite étendue, et la portion de chaque faisceau qui seule con-

tribue à la formation des franges est justement celle qui a été réfléchie sur le bord du miroir et, par conséquent, troublée dans sa marche par l'effet de la diffraction.

Si l'on remarque que la diffraction consiste surtout en des changements considérables dans l'intensité des rayons et que le phénomène des interférences exige pour se reproduire avec netteté une intensité égale dans les deux faisceaux qui se rencontrent, on voit combien l'influence de cette cause doit compliquer le phénomène des interférences. Nous avons bientôt reconnu qu'il n'était pas possible de s'affranchir de cette difficulté et en même temps de produire des franges d'une largeur convenable; il a donc fallu renoncer à produire un système de franges et à placer successivement le thermomètre dans ses diverses parties; les résultats obtenus dans des circonstances aussi complexes eussent été peu utiles à la solntion de la question qui nous occupe.

Le moyen que nous avons employé et qui nous a donné des résultats nets et réguliers est fondé sur les faits suivants :

Lorsque l'appareil des miroirs est bien réglé, la frange centrale blanche est située juste au milieu de l'espace éclairé par les deux faisceaux; dans cette position, les deux rayons qui se rencontrent se sont réfléchis à des distances égales des bords des miroirs; malgré la diffraction, ils ont donc la même intensité, ce qui est la condition la plus favorable aux interférences.

Mais, au lieu de la frange centrale blanche, on peut produire dans le même lieu une frange d'un autre ordre sans changer sensiblement les autres circonstances. Il suffit de mouvoir l'un des miroirs parallèlement à lui-même d'une quantité très-petite; on établit ainsi une différence de marche entre les deux rayons qui permet de faire passer successivement les franges des divers ordres dans le même lieu; pour remplacer ainsi la frange centrale par celle des

premiers ordres dont l'étude promettait le plus de résultats, le mouvement est si petit, que les autres conditions peuvent être regardées comme n'ayant pas sensiblement varié.

Dans le fait, nous n'avons fait que nous rapprocher de ce cas théorique. Il est très-difficile de donner à l'un des miroirs un mouvement tel qu'il reste parallèle à lui-même; dans l'appareil dont nous disposions, ce déplacement se compliquait d'un petit mouvement angulaire; mais, en se bornant à l'étude des deux ou trois premières franges, l'inconvénient qui en résulte est insensible.

La disposition générale de l'expérience était la suivante : un faisceau de lumière solaire était introduit horizontalement dans une chambre noire et maintenu fixe au moyen d'un héliostat; afin d'avoir une plus grande intensité, on a muni cet instrument d'un prisme dans lequel la lumière subissait la réflexion totale.

Dans l'ouverture du volet de la chambre noire, le faisceau de lumière rencontrait une lentille cylindrique biconvexe de $0^m,01$ de foyer et placée verticalement; le foyer linéaire produit ainsi était la source de lumière. A $0^m,23$ de la lentille se trouvait l'appareil des miroirs, disposé de manière à produire une réflexion très-oblique. Ces miroirs étaient de petites glaces parfaitement planes, noircies à leur seconde surface. Le thermomètre placé au milieu de son enceinte et au-devant du microscope était éloigné des miroirs de $2^m,68$.

Entre les miroirs et le thermomètre, à $0^m,48$ de ce dernier, il y avait une lentille cylindrique disposée de manière à contracter les franges dans le sens de leur longueur, afin d'augmenter leur intensité. Au delà du thermomètre, à $0^m,33$, les rayons rencontraient la lentille sphérique; enfin, à 1 mètre plus loin, l'écran blanc sur lequel venait se peindre l'image du thermomètre et des franges dans lesquelles il se trouvait plongé.

Comme les franges colorées ne présentent pas de point

de repère bien déterminé, on observait sur l'écran en regardant à travers un verre rouge. Dans ce qui suit, la position du thermomètre est rapportée aux franges brillantes et obscures formées par les rayons rouges; mais c'étaient toujours les franges produites par la lumière blanche qui étaient reçues sur l'instrument, excepté dans un cas dont nous parlerons plus loin.

L'observation a donné les résultats suivants :

Dans la première frange brillante ou centrale, la colonne du thermomètre monte.

Dans la première frange obscure, elle redescend, mais d'une quantité inférieure à celle dont elle avait monté dans la frange centrale.

Dans la seconde frange brillante, elle monte de nouveau, mais beaucoup moins que dans la première.

Dans la seconde frange obscure, elle baisse, mais d'une manière à peine sensible.

Dans la troisième frange brillante, elle continue à baisser d'une petite quantité.

Il n'a pas été possible d'aller plus loin, et déjà pour ces dernières franges le déplacement subi par le miroir trouble le phénomène d'une manière sensible, car le thermomètre ne se trouve plus exactement au milieu de l'espace où les deux faisceaux s'entre-croisent, et même l'entre-croisement des faisceaux a changé par l'effet du mouvement angulaire dont nous avons parlé. Mais, pour les trois premières franges, le résultat obtenu nous paraît à l'abri de toute difficulté; les expériences ont été répétées à plusieurs reprises avec quelques différences dans la disposition des pièces, et le résultat a été très-régulièrement le même; en faisant passer successivement sur le thermomètre les trois premières franges, on fait monter, redescendre et monter de nouveau la colonne, et le minimum correspond à la frange obscure.

Le tableau suivant renferme les élévations de tempéra-

ture observées sous l'influence de ces diverses franges d'après la méthode rapportée plus haut, et dans trois circonstances différentes. La série A a été obtenue avec la disposition que nous venons de décrire : le thermomètre occupait environ le quart de la frange centrale. Pour la série B, on a dilaté ces franges au moyen d'une lentille cylindrique divergente placée après les miroirs, ce qui a produit une diminution d'intensité. Enfin la série C a été obtenue dans les mêmes conditions que A, mais avec l'addition d'un verre rouge qui ne laissait passer que les rayons les moins réfrangibles.

	1re BRILLANTE centrale.	1re OBSCURE.	2e BRILLANTE.	2e OBSCURE.	3e BRILLANTE.	POSITIONS du thermomètre rapportées aux franges rouges.
A	35,2	9,2	20	19,2	17,5	Élévations de température en divisions du micromètre $\frac{+n'}{2}$.
C	10,5	2,7	7	4,7	4,7	
B	22,2	5,5	9,5	9,2	9	

Plusieurs autres séries n'ont pu être obtenues d'une manière complète par suite de quelques dérangements dans les appareils ou parce que des nuages sont survenus pendant les expériences; mais ces résultats incomplets nous ont néanmoins permis de contrôler les nombres précédents et de nous assurer de leur exactitude.

On voit, en comparant ces nombres, que les différences obtenues pour les intensités calorifiques des premières franges sont trop considérables et trop constantes pour que l'on puisse les attribuer à des erreurs d'observation; les résultats fournis par le verre rouge montrent aussi que, lorsque la lumière est plus simple, ces différences sont plus sensibles; pour la série B, il faut remarquer que la lentille divergente placée sur le passage des rayons intro-

duit une cause de complication par la dispersion qu'elle exerce sur les rayons simples; les couleurs des franges en sont un peu modifiées. Cependant, dans ce cas encore, les différences d'intensité calorifique sont incontestables.

Nous croyons pouvoir conclure de ces expériences : *que, dans le phénomène des franges d'interférence produites avec l'appareil des miroirs, il existe des franges calorifiques de dimensions semblables à celles des franges lumineuses; que ces franges calorifiques paraissent être d'autant plus marquées que la lumière est plus simple.*

2° *Spectres à bandes brillantes et obscures obtenus en analysant par le prisme les phénomènes d'interférence produits dans la lumière polarisée par les lames cristallisées.* — Cette classe de phénomènes, qui se rattache à la découverte de M. Arago sur les couleurs des lames cristallisées dans la lumière polarisée, a été décrite avec détails dans un précédent travail [1]. Rappelons seulement en quelques mots les circonstances dans lesquelles ces phénomènes prennent naissance et les principaux caractères qu'ils présentent.

Supposons que l'on ait formé par les procédés connus un spectre dans lequel les radiations diversement réfrangibles soient assez séparées pour que les raies se distinguent nettement : si l'on place sur le trajet du rayon de lumière un système composé de deux polariseurs, dont les plans de polarisation soient parallèles ou perpendiculaires entre eux, et d'une lame biréfringente comprise entre les deux et dont la section principale soit située dans l'azimut 45 degrés par rapport à l'un de ces plans, on voit le spectre se couvrir de bandes alternativement obscures et brillantes, dont le nombre est d'autant plus grand que la lame cristallisée est plus épaisse.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 138, et t. XXX, p. 146.

Ces bandes sont le résultat de l'interférence variable pour chaque rayon simple des deux systèmes d'ondes, l'ordinaire et l'extraordinaire, produits par la double réfraction dans la lame cristallisée.

Parmi les positions diverses que l'on peut donner à la lame et relatives aux polariseurs, nous considérerons les trois suivantes :

1° Les deux plans de polarisation parallèles entre eux et parallèles au plan de la section principale de la lame. Dans ce cas, il n'y a qu'un seul système d'ondes : l'ordinaire. Il n'y a donc pas d'interférence et le spectre ne présente aucune bande.

2° Les deux plans de polarisation parallèles entre eux, section principale de la lame à 45 degrés. Dans ce cas, il y a deux systèmes d'ondes d'intensités égales ; c'est la condition la plus favorable pour manifester l'interférence ; aussi les bandes sont-elles très-apparentes, et le centre des bandes obscures parfaitement noir.

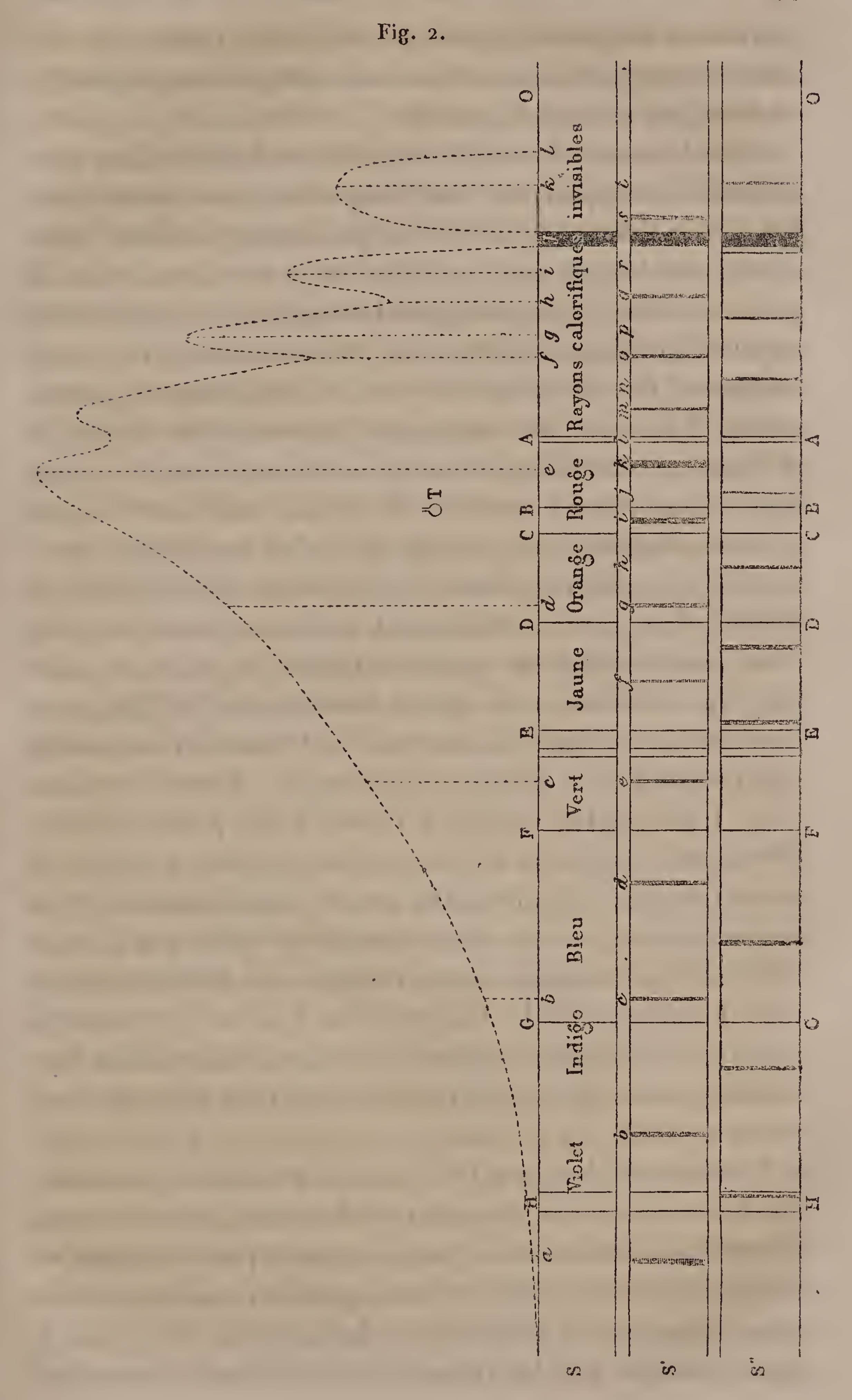
3° Les deux plans de polarisation à angle droit, section principale de la lame à 45 degrés. Ce cas ne diffère du précédent que par le fait du croisement à angle droit des deux plans de polarisation. Cette circonstance produit dans l'un des systèmes d'ondes un changement correspondant à la perte d'une demi-ondulation ; le spectre est alors complémentaire du précédent ; les bandes osbcures remplacent les bandes brillantes, et réciproquement.

Dans nos expériences, nous avons employé comme lame biréfringente des lames de gypse de différentes épaisseurs. Celle qui nous a paru la plus convenable pour l'étude que nous nous proposions a $0^{mm},83$ d'épaisseur ; les spectres obtenus avec cette lame dans les trois cas précédents sont représentés *fig.* 2, en S, S', S'' [1]. Cette partie de la figure

---

[1] La réfraction était produite par un prisme équilatère de flint dans la position du minimum de déviation pour les rayons violets extrêmes situés au delà de la raie H.

Fig. 2.


O
A
C B
D
E
F
G
H
Rayons calorifiques invisibles
Rouge
Orange
Jaune
Vert
Bleu
Indigo
Violet
S
S'
S''

représente le spectre lumineux de A en H, depuis son extrémité rouge, où se voit la raie A, jusqu'à son extrémité violette, où se voit la raie H.

Pour la recherche de la distribution de la chaleur dans chacun de ces spectres, il fallait que le thermomètre occupât successivement toutes les positions possibles, non-seulement dans la partie visible du spectre, mais dans la partie moins réfrangible que le rouge où se trouvent les rayons calorifiques obscurs. Le thermomètre étant nécessairement fixe dans son enceinte et au-devant du microscope, il restait à faire mouvoir le spectre dans le sens de sa longueur. Cet effet pouvait être obtenu de deux manières différentes, soit en tournant le prisme réfracteur autour d'un axe vertical, soit en faisant subir au faisceau lumineux, à sa sortie du prisme, une réflexion totale dans l'intérieur d'un second prisme qui seul serait mobile autour d'un axe vertical; le premier moyen, que nous avons employé d'abord, a le grave inconvénient d'altérer les dimensions du spectre et même les distances relatives des rayons simples à chaque observation. Cette complication, très-nuisible surtout à l'étude de la partie obscure, devait être évitée; nous avons donc préféré recourir au second moyen, à *la réflexion totale dans l'intérieur d'un second prisme*; car, en faisant tourner ce prisme réflecteur, on peut faire tomber successivement sur le thermomètre tous les points de la longueur du spectre, et dans ces mouvements le spectre n'éprouve aucun changement dans ses dimensions ni dans les distances relatives de ses diverses parties.

Il fallait, de plus, que l'on connût exactement la position du thermomètre dans le spectre à chacune des observations successives. Pour toute la partie occupée par les rayons visibles, il suffisait d'observer cette position sur l'écran extérieur, comme dans l'expérience des miroirs. Mais, pour la partie occupée par les rayons obscurs, l'observation deve-

nait impossible; nous avons employé l'artifice suivant :

Le thermomètre étant seulement à quelques centimètres de la paroi antérieure de l'enceinte, le spectre était encore assez net au niveau de cette paroi pour qu'on pût y distinguer les bandes et même les lignes fixes; un écran composé d'une feuille de papier collée sur une glace étant appliqué sur cette paroi, on y pouvait tracer au crayon ces bandes et les lignes fixes, de manière à relever un dessin exact du spectre visible. Ce dessin étant obtenu, on traçait encore sur la paroi elle-même, à une petite distance de la fenêtre, une ligne de repère verticale; enfin l'on amenait le spectre dans une position telle que le thermomètre occupât le centre d'une bande noire déterminée, la dernière du côté rouge, par exemple; rapportant alors le dessin dans le spectre de manière à produire une superposition exacte, on prenait la distance D de la bande à la ligne de repère. Lorsque l'on avait déplacé le spectre de manière que le thermomètre se trouvât dans la partie obscure, on obtenait une autre distance D'; la distance à laquelle le thermomètre se trouvait de la dernière bande était donnée par la différence D' — D.

Avec quelques précautions, qu'il serait trop long de détailler, ce moyen est susceptible d'une grande exactitude. Il nous a permis de relever, dans chaque observation, la position du thermomètre et de la rapporter au spectre visible.

Passons maintenant aux résultats observés.

Dans le premier des trois cas distingués plus haut, celui où la section principale de la lame est parallèle aux deux plans de polarisation et où il n'y a pas interférence, on observe ce qui suit :

L'action calorifique commence à être sensible dans les rayons situés à l'extrémité du violet au delà de H; son intensité va en croissant à mesure que l'on pénètre dans le spectre visible en se rapprochant des rayons rouges;

elle atteint son maximum dans les rayons extérieurs voisins de la raie A, puis commence à décroître à mesure que l'on pénètre dans la partie obscure et finit par être insensible à une distance de la raie A égale à celle qui sépare cette raie de la raie E. Ce décroissement d'intensité dans la partie obscure présente des particularités importantes; il a lieu d'une manière irrégulière et présente plusieurs maxima et minima. Parmi ces derniers, l'un est une véritable lacune assez limitée, mais complète; on l'a représentée en ρ dans la figure; elle a tous les caractères d'une ligne fixe existant dans les rayons solaires obscurs, et nous nous sommes assurés de son existence dans le spectre normal sans lame cristallisée ni polariseurs. L'ensemble de ces résultats est représenté dans la figure par la courbe ponctuée dont les ordonnées représentent les intensités des diverses parties du spectre calorifique dans les circonstances où nous nous sommes placés. Les indications du thermomètre, pour quelques points *a*, *b*, *c*, *d*, ..., sont données dans le tableau suivant :

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*j*	*k*	*l*	POSITIONS du thermomètre.
1	6	20,6	35,5	58,5	27	40,5	17,5	31	0	23,5	0	Élévation de température en divisions du micromètre $\frac{n+n'}{2}$.

En tournant la lame cristallisée à 45 degrés, on passe au second cas, celui dans lequel les bandes d'interférence se produisent. Alors, dans ce cas, si l'on fait tomber successivement sur le thermomètre toutes les parties du spectre calorifique, *on voit la colonne thermométrique monter et redescendre alternativement* un grand nombre de fois, aussi bien dans la partie obscure que dans la partie lumineuse; d'où l'on doit conclure à *l'existence de bandes*

alternativement calorifiques et incalorifiques dans le spectre tout entier.

Dans la partie lumineuse, on trouve que le thermomètre monte lorsqu'il est dans une bande brillante et redescend lorsqu'il est dans une bande noire; ainsi *les bandes calorifiques coïncident avec les bandes lumineuses.*

Il était important de déterminer exactement la position des bandes calorifiques dans la partie obscure; mais, comme cette partie est constituée d'une manière irrégulière, cette détermination devenait difficile directement, car on pouvait confondre une bande d'interférence avec un minimum normal de l'intensité calorifique. Pour obtenir cette détermination, on a fait un grand nombre d'observations dans des points très-voisins les uns des autres; pour chacun d'eux, on notait les indications du thermomètre dans chacune des deux positions de la lame cristallisée à 45 degrés et à zéro. On obtenait ainsi deux séries de nombres, l'une correspondante au cas où l'interférence se produit, l'autre au cas où elle n'a pas lieu; en divisant respectivement les nombres de la première série par ceux de la seconde, on a une suite de rapports qui oscillent périodiquement de zéro à l'unité. Les points pour lesquels ce rapport se rapproche le plus de zéro sont les bandes non calorifiques, et ceux pour lesquels il se rapproche le plus de l'unité sont les bandes calorifiques.

La figure S′ représente les positions que nous avons ainsi trouvées pour les bandes situées dans la partie calorifique obscure de A en O. Ces bandes ont été, par analogie, représentées de la même manière que celles qui existent dans la partie visible, l'accroissement de l'ombre représentant alors la diminution de l'intensité calorifique.

Nous avons réuni, dans le tableau suivant, les rapports pour les points occupés par les bandes calorifiques et par

les bandes non calorifiques dans la partie obscure et dans la partie visible du spectre :

BANDES non calorifiques.	BANDES calorifiques.	RAPPORT $\frac{t'}{t}$.	BANDES non calorifiques.	BANDES calorifiques.	RAPPORT $\frac{t'}{t}$.
b	"	0	"	*l*	0,928
c	"	0	*m*	"	0,079
d	"	0	"	*n*	0,847
e	"	0,023	*o*	"	0,131
f	"	0,032	"	*p*	0,673
g	"	0,056	*q*	"	0,197
"	*h*	0,906	"	*r*	0,932
i	"	0,137	*s*	"	0,250
"	*j*	0,931	"	*t*	0,936
k	"	0,068			

Cette série n'est complète que pour la partie obscure dans laquelle il était important de fixer la position des bandes. Pour la partie visible, cette détermination n'a pu être faite que sur un certain nombre de bandes. Les lettres *b*, *c*, ..., *s* et *t* correspondent à celles de la figure et indiquent la position des bandes.

Les deux plans de polarisation sont à angle droit. La section principale de la lame est à 45 degrés. Pour passer du cas précédent à celui-ci, il suffit de tourner l'un des polariseurs de 90 degrés; les bandes brillantes et obscures se changent alors les unes dans les autres en donnant lieu à un spectre complémentaire du précédent.

L'analyse thermométrique nous a fait reconnaître que le spectre calorifique subit, par l'effet de ce changement du plan de polarisation, les mêmes modifications que le spectre lumineux; les bandes calorifiques ont pris la place des bandes non calorifiques, et réciproquement, dans la partie invisible aussi bien que dans la partie visible; par conséquent, dans cette dernière partie, les bandes calori-

fiques coïncident exactement avec les bandes lumineuses, comme dans le cas précédent. La figure S'' représente cette nouvelle distribution de l'action calorifique dans toute l'étendue du spectre.

Nous joindrons à ces résultats ceux que nous avons obtenus en étudiant de la même manière deux autres phénomènes d'un grand intérêt.

α. *Cristal de roche perpendiculaire à l'axe.* — Tout restant disposé comme dans les précédentes expériences, si l'on substitue à la lame de gypse une lame de cristal de roche taillée perpendiculairement à l'axe et d'une épaisseur suffisante, on voit également le spectre lumineux se couvrir de bandes; mais avec cette particularité qu'elles ne disparaissent pour aucune position relative des deux plans de polarisation, et si l'on tourne d'une manière continue dans le même sens l'un des polarisateurs, les bandes persistent; mais on les voit se déplacer d'une manière continue en paraissant parcourir toute la longueur du spectre.

Toutes ces apparences résultent des rotations différentes que le cristal de roche imprime aux plans de polarisation des divers rayons simples, lorsqu'il est traversé dans la direction de son axe; les lois expérimentales de ces rotations ont été l'objet d'importantes recherches de la part de M. Biot. Fresnel a découvert la cause de cette rotation elle-même : il a montré qu'elle dépend d'une double réfraction particulière, la double réfraction circulaire qui se produit le long de l'axe du cristal, en donnant naissance à deux systèmes d'ondes polarisés circulairement en sens contraire et doués de vitesses inégales; par cette découverte, Fresnel a fait rentrer ces faits curieux dans la classe des phénomènes d'interférence.

Nous dirons tout de suite que, dans cette circonstance, nous avons encore constaté que *le spectre calorifique est constitué dans toute son étendue comme le spectre lumi-*

neux, et que les bandes visibles coïncident avec les bandes calorifiques.

β. *Influence de la réflexion totale.* — Nous avons enfin obtenu *exactement les mêmes résultats* en étudiant de la même manière un cas dans lequel le phénomène de la réflexion totale intervient pour modifier l'interférence; le cas que nous avons choisi est celui dans lequel on combine *le parallélépipède à deux réflexions totales avec une lame biréfringente,* une lame de gypse, par exemple. Le parallélépipède étant placé sur le trajet du rayon, entre la lame et le second polariseur, dans un azimut tel que le plan commun des deux réflexions totales coïncide avec le premier plan de polarisation et la lame étant à 45 degrés, les deux systèmes d'ondes à vitesses inégales dans la lame biréfringente se trouvent transformés par l'effet des réflexions totales en deux systèmes polarisés circulairement en sens contraire. C'est le cas du cristal de roche; et en effet, le résultat final de l'interférence observé dans le spectre présente les mêmes caractères, bandes toujours visibles, quelle que soit la position du second plan de polarisation, mais mobile avec lui. Aussi l'analyse thermométrique donne-t-elle exactement les mêmes résultats que dans le cas du cristal de roche. Nous avons encore constaté que ces phénomènes d'interférence calorifique produits par la double réfraction disparaissent comme ceux de la lumière, lorsque l'on supprime l'un des deux polariseurs entre lesquels est placée la lame cristallisée, ou tous les deux à la fois. Nous n'avons pas cru nécessaire de varier davantage les conditions d'interférence : les résultats obtenus dans les cas précédents sont assez nets et assez concordants pour permettre de prévoir avec certitude ce qui arriverait dans toute autre circonstance.

Ainsi nous avons vu constamment : 1° des bandes d'interférence se manifester dans toute l'étendue du spectre calorifique, toutes les fois qu'il s'en produit dans le spectre

lumineux; 2° dans toute l'étendue du spectre lumineux, les bandes lumineuses coïncider avec les bandes calorifiques, en d'autres termes, tous les rayons de réfrangibilités diverses qui composent le spectre calorifique dans les circonstances décrites plus haut sont capables de produire des phénomènes d'interférence, et dans toute l'étendue du spectre visible l'interférence se manifeste simultanément dans les mêmes points pour la lumière et pour la chaleur.

3° *Diffraction produite par un bord rectiligne unique.* Lorsque l'on place sur le trajet des rayons émanant d'une source lumineuse de petites dimensions un écran terminé par un bord rectiligne, on donne naissance au phénomène le plus simple de la diffraction. Ce phénomène consiste dans une distribution particulière de la lumière vers la limite qui sépare l'espace éclairé de l'espace obscur, distribution qui n'est nullement celle qu'affecteraient des rayons se mouvant en ligne droite. Dans cette hypothèse, en effet, la lumière devrait s'éteindre brusquement à la limite géométrique déterminée par une ligne droite passant par le point lumineux et rasant le bord de l'écran; au lieu de cette extinction brusque, on voit la lumière éprouver plusieurs changements d'intensité près de cette limite et décroître ensuite graduellement en pénétrant dans l'intérieur de l'ombre géométrique. Ces franges de diffraction sont nombreuses et alternativement brillantes et obscures dans la lumière simple; dans la lumière blanche, elles sont colorées et bien moins nombreuses : alors la première du côté de l'ombre est surtout remarquable; elle est relativement large et plus brillante que le reste du champ lumineux : c'est le phénomène tel qu'il se reproduit dans la lumière blanche, que nous avons étudié avec le thermomètre; dans la lumière simple, l'intensité est toujours beaucoup trop faible pour produire dans l'instrument des changements notables de température. L'expérience a été disposée de la manière suivante.

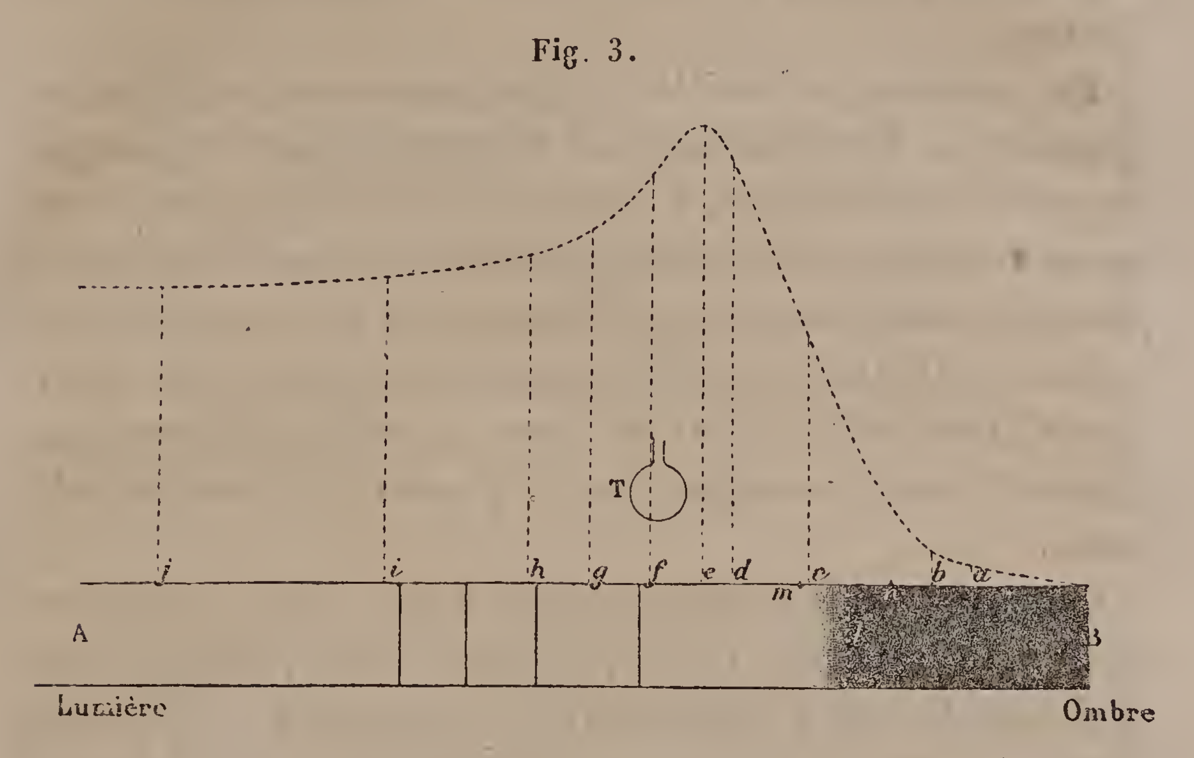
Un faisceau de lumière fixé par l'héliostat était reçu sur une lentille cylindrique à court foyer; l'axe étant placé verticalement, l'image linéaire que ces sortes de lentilles produisent à leur foyer était prise comme source rayonnante.

A $0^m,3$ de la lentille, les rayons rencontraient un écran formé d'une lame mince de métal, terminée par un bord vertical parfaitement rectiligne; une vis micrométrique permettait de mouvoir lentement cet écran dans son plan, de manière à faire avancer ou reculer, par degrés insensibles, le bord rectiligne sans changer sa distance à la lentille; on avait la possibilité de déplacer à volonté les franges de diffraction sans rien changer à la nature du phénomène; par ce mouvement, le thermomètre étant fixe dans son enceinte et au-devant de la lunette, c'étaient les franges que l'on faisait mouvoir en déplaçant l'écran par degrés, et l'instrument pouvait de cette manière occuper toutes les positions possibles par rapport aux franges. Comme dans les précédentes expériences, une lentille cylindrique placée devant le thermomètre augmentait l'intensité des franges en les contractant; la distance du thermomètre à l'écran était d'environ 3 mètres; les positions du thermomètre par rapport aux franges ont été relevées avec soin sur l'écran blanc. Pour plus d'exactitude, on regardait sur l'écran avec un verre rouge; les franges sont alors plus nombreuses et plus distinctes, et fournissent des points de repère mieux déterminés.

La *fig.* 3 représente l'aspect des franges vues avec le verre rouge et la grandeur relative de la boule du thermomètre. On voit que la figure reproduit ce phénomène dans des dimensions plus grandes que celles qu'il occupait; le diamètre de la boule tracée en T n'avait en réalité que $1^{mm},1$; la ligne ponctuée l est *la limite géométrique de l'ombre*. Cette position ne doit être regardée que comme une approximation : c'est une moyenne entre cinq détermi-

nations dont les écarts extrêmes sont marqués en *m* et *n*. Voici ces distances en nombre, ainsi que celles qui séparent les trois premières franges noires lorsque l'on observe avec

Fig. 3.



un verre rouge, ces distances se rapportant au milieu des franges :

De la troisième frange noire à la deuxième.		6
De la deuxième frange noire à la première.		8,7
De la première frange noire à la limite géométrique de l'ombre..............	20 15 19,5 12,5 16,5	16,7
Moyenne...........	16,7	

Pour obtenir cette détermination de la limite géométrique de l'ombre, on place une lentille achromatique de manière à former, dans le lieu occupé par le thermomètre, une image de la source rayonnante ; on marque la position de cette image par une ligne tracée sur l'écran blanc, on fait ensuite mouvoir l'écran noir au bord duquel se produit la diffraction jusqu'à ce que l'image de son bord coïncide

exactement avec la ligne tracée précédemment. D'après les lois de la réfraction pour les lentilles, cette ligne est précisément la limite géométrique de l'ombre projetée par l'écran.

En enlevant la lentille, le phénomène de la diffraction apparaît, et l'on peut relever la position des franges par rapport à cette limite. Ce procédé, théoriquement exact, présente quelques difficultés pratiques que nous n'avons pas pu éviter entièrement et qui s'opposent à une détermination précise de la limite cherchée ; cependant, malgré son incertitude, cette détermination nous a paru présenter assez d'intérêt pour être rapportée ici. Passons aux résultats obtenus.

Lorsque le thermomètre, d'abord situé dans l'intérieur de l'ombre très-loin de la première frange, pénètre graduellement dans l'espace éclairé, on observe qu'il commence à monter à une grande distance de cette frange et avant d'atteindre la limite géométrique de l'ombre ; il continue à monter rapidement en pénétrant dans la première frange brillante, atteint un maximum vers le bord de cette frange voisin de la première frange noire, puis descend d'une manière continue, à mesure qu'il pénètre dans l'espace éclairé, pour atteindre enfin un état stationnaire vers la quatrième ou cinquième frange noire ; la courbe de la *fig.* 3 représente l'ensemble de ces résultats ; la grandeur relative du thermomètre est représentée en T. On voit, d'après cette grandeur, que la figure représente le phénomène lumineux amplifié.

Les franges représentées sont celles que l'on obtient en interposant un verre rouge sur le trajet des rayons, mais les résultats se rapportent à la lumière blanche ; cette courbe a été tracée d'après deux séries d'expériences assez concordantes, dans lesquelles les températures ont été prises dans des points très-rapprochés.

Le tableau suivant renferme quelques-uns des nombres obtenus, indiquant la position du centre du thermomètre.

	ÉLÉVATION de température en divisions du micromètre $\frac{n+n'}{2}$.		ÉLÉVATION de température en divisions du micromètre $\frac{n+n'}{2}$.
a	1,5	*f*	33,5
b	3	*g*	29
c	20,5	*h*	27,5
d	34	*i*	25,5
e	37	*j*	24,5

Nous avons aussi fait l'expérience avec le verre rouge ; mais, dans ce cas, l'intensité calorifique est réduite à peu près au tiers de ce qu'elle était avec la lumière blanche ; les différences de température deviennent alors trop petites pour donner des résultats bien certains ; cependant, dans ce cas encore, nous avons reconnu, d'une manière indubitable, l'existence d'un maximum de chaleur dans la première frange brillante, près de la première frange obscure.

On peut conclure de ces expériences que, dans le phénomène de la diffraction produite par un bord rectiligne avec la lumière blanche, la chaleur présente une distribution analogue à celle de la lumière, et que, dans le lieu occupé par la première frange brillante des rayons rouges, il existe *une frange calorifique de diffraction,* dans laquelle la température est plus élevée que dans les points auxquels les rayons parviennent directement sans avoir été influencés par l'écran.

REMARQUES SUR LES EXPÉRIENCES PRÉCÉDENTES.

Avant de résumer les résultats obtenus dans ces expériences, il convient d'examiner une cause de complication

inhérente au mode d'observation et d'apprécier son influence ; on a vu que toutes les expériences qui viennent d'être rapportées ont été faites en employant les rayons solaires, et que toujours ces rayons avaient à traverser des écrans de verre avant de parvenir au thermomètre, dans le cas des lames cristallisées où des rayons devaient être polarisés ; il y avait en outre sur le trajet des rayons une certaine épaisseur de spath calcaire et une lame de gypse ou de cristal de roche. Or, il résulte des recherches de M. Melloni sur l'absorption des rayons de chaleur par les écrans de différentes matières que, dans de semblables circonstances, les divers éléments qui constituent la chaleur solaire subissent des absorptions importantes ; considérés dans un spectre pour la formation duquel on n'aurait employé aucune autre substance que le sel gemme, ce sont les rayons les moins réfrangibles situés dans la région obscure qui subissent l'absorption la plus forte par le fait de l'interposition de ces écrans ; l'absorption est même totale pour ceux qui occuperaient l'extrémité de cette région. Il résulte également des recherches du même auteur que ces rayons obscurs, peu réfrangibles, qui accompagnent la lumière solaire et qui sont arrêtés par les écrans de verre et de spath, doivent être assimilés aux rayons calorifiques émis par les corps dont la température est peu élevée (1).

---

(1) Nous avons fait quelques tentatives pour substituer à la chaleur solaire celle d'un fil de platine maintenu incandescent par le passage d'un courant électrique, et nous avons trouvé cette source de chaleur beaucoup trop faible pour les moyens thermométriques que nous possédions ; ce n'est qu'à la distance de $0^{m},3$ du fil de platine que le thermomètre commençait à être influencé d'une manière sensible, les rayons n'ayant à traverser aucun écran, et, pour produire les phénomènes d'interférence avec des dimensions convenables, il aurait fallu s'éloigner de la source rayonnante d'environ 3 mètres ; dans le cas où le fil est simplement chaud sans être lumineux, son rayonnement est moins sensible encore. On voit combien nous sommes loin de pouvoir faire ces expériences dans de semblables conditions et quel degré de sensibilité il faudrait donner aux instruments pour que ces expériences devinssent possibles.

Ce rapprochement, qui paraît très-légitime, est fondé sur la similitude des absorptions que ces deux espèces de rayons éprouvent dans leur passage à travers différentes substances. Ainsi ce n'est pas sur la totalité des éléments de la chaleur solaire que les expériences précédentes ont porté ; certains rayons ont été absorbés par les milieux qu'il a fallu placer sur leur trajet pour produire le phénomène des interférences et ont ainsi échappé aux recherches. Telle est réellement la seule influence fâcheuse que l'absorption de la chaleur par les écrans ait exercée sur les résultats ; certains autres rayons ont été sans doute modifiés dans leur intensité par la même cause; mais, en considérant l'ensemble des expériences, on voit que ces modifications d'intensité sont de peu d'importance et que les faits observés ne sont pas de nature à être expliqués par une semblable influence.

RÉSUMÉ.

Les expériences qui précèdent peuvent être rapportées à deux catégories distinctes.

La première comprend les expériences faites sur les spectres à bandes d'interférence que l'on obtient en analysant par le prisme les effets produits dans la lumière polarisée par les lames cristallisées douées de la double réfraction.

Dans ces circonstances, le résultat de l'interférence est rendu indépendant du mélange des rayons de réfrangibilités différentes et se manifeste d'une manière distincte et séparée pour chacun d'eux ; ce sont des expériences faites sur des rayons simples.

La seconde comprend l'étude des franges obtenues avec l'appareil des miroirs et celle de la diffraction produite par un bord rectiligne. Dans ces deux cas, les phénomènes sont troublés par la superposition des effets dus aux différents rayons, et l'on n'observe que des résultats complexes.

Cependant on va voir que les résultats obtenus dans ces circonstances sont d'accord avec les précédents lorsque l'on a égard au mélange des rayons simples.

Les expériences de la première catégorie montrent que *tous les rayons qui composent le spectre calorifique dans la région lumineuse comme dans la région obscure ont la propriété d'interférer, et que dans la région lumineuse les interférences se manifestent simultanément aux mêmes points pour les rayons lumineux et pour les rayons calorifiques;* c'est ce qui résulte de l'existence des bandes calorifiques dans toute l'étendue du spectre et de leur coïncidence avec les bandes lumineuses dans la région des rayons visibles.

Ainsi, en ne considérant d'abord que les éléments de la chaleur qui existent dans la région lumineuse, on voit que les interférences ne révèlent aucune différence de propriété entre les rayons lumineux et calorifiques et que, sous ce rapport, ces deux ordres de rayons se confondent entièrement ; tout se passe comme si chaque rayon, séparé par la réfraction, était simple et unique et doué de la double propriété d'échauffer les corps et d'impressionner notre œil.

Cette étroite liaison des deux ordres de phénomènes s'est montrée dans tous les cas d'interférences qui ont été étudiés dans le spectre, et toujours avec la même évidence ; on doit donc regarder ce fait comme général, et admettre que, dans toutes les circonstances où les rayons lumineux interfèrent, la même connexion se maintient, et que toujours la chaleur est liée inséparablement à la lumière.

Si nous considérons maintenant les autres éléments de la chaleur qui constituent la partie obscure du spectre, on voit qu'ils ne diffèrent des précédents qu'en ce qu'ils ont été moins réfractés par le prisme et qu'ils sont invisibles; mais, comme eux, ils sont susceptibles d'interférer en don-

nant lieu à des bandes disposées d'une manière semblable et faisant suite à celles des rayons visibles d'une manière non interrompue.

Ainsi sous le rapport des interférences ces rayons ne diffèrent pas plus des rayons visibles que ceux-ci ne diffèrent entre eux.

Au point de vue de la théorie des ondulations, on considère les rayons rouges comme ne différant essentiellement des rayons violets, plus réfrangibles, que par les longueurs d'ondulations plus grandes ; de même on doit considérer ces rayons obscurs comme ne différant des rayons visibles que par les longueurs plus grandes de leurs ondulations.

A ce point de vue, le spectre calorifique doit être considéré comme composé de rayons simples inégalement calorifiques, les uns visibles, les autres invisibles, et doués chacun d'une longueur d'ondulation particulière et d'autant plus grande que la réfrangibilité est moindre ; ceux qui sont visibles constituent le spectre lumineux et ont pour longueur d'ondulation les longueurs mesurées ; pour ceux qui sont invisibles, les longueurs sont plus grandes encore que celles des rayons rouges et d'autant plus que l'on considère un point plus éloigné de ces derniers.

Ainsi, sous ce rapport, les éléments de la chaleur sont plus dissemblables encore que ceux de la lumière.

Si l'on se reporte aux expériences de la seconde catégorie, on verra combien elles sont d'accord avec ces résultats et ces déductions ; ces expériences montrent, en effet, aussi bien dans le cas des franges obtenues avec l'appareil des miroirs que dans celui de la disposition produite par un bord rectiligne, qu'il existe toujours des bandes calorifiques analogues aux bandes lumineuses et que le phénomène est d'autant plus marqué que l'on se rapproche davantage du point où le mélange des rayons n'influe pas sensiblement pour troubler le phénomène lumineux : dans le cas des miroirs, c'est dans le voisinage de la frange centrale

blanche; pour la diffraction, c'est près de l'ombre géométrique, dans la première frange blanche, que l'existence des franges calorifiques a pu être constatée.

C'est dans ces mêmes rayons que les franges lumineuses se produisent aussi de la manière la plus distincte; aussitôt que l'on s'en éloigne, le phénomène se trouble d'autant plus que la lumière est composée d'un plus grand nombre de rayons simples. Chaque rayon, en effet, donne lieu à des franges d'une largeur particulière et d'autant plus grande que la largeur d'ondulation est plus considérable. D'après ce qui précède, il en doit être de même pour la chaleur, et même le trouble que le mélange des rayons apporte dans ces phénomènes doit être plus sensible, puisque les éléments de la chaleur sont plus nombreux encore que ceux de la lumière et que la longueur de leurs ondulations varie dans des limites plus étendues.

LONGUEURS D'ONDES DES RAYONS CALORIFIQUES;

PAR M. FIZEAU.

Société philomathique, 11 décembre 1847 (¹).

M. Fizeau fait une Communication relative aux longueurs d'ondes des rayons calorifiques invisibles qui prolongent le spectre solaire au delà des rayons rouges. La mesure directe de ces longueurs n'a pu être tentée jusqu'ici et présenterait d'ailleurs les plus grandes difficultés; l'auteur a cherché à déduire cet élément de la considération des spectres à bandes d'interférence qui ont été décrits et étudiés dans un précédent travail fait avec M. Foucault

(¹) Voir *Procès-Verbaux de la Soc. Philom.*, p. 108, 1847; *l'Institut.*

sur les interférences des rayons calorifiques. Dans ce travail, les auteurs ont constaté que les bandes d'interférence qui sillonnent les spectres dans toute leur étendue sont communes à la chaleur et à la lumière; ils ont trouvé, de plus, qu'il existe des bandes semblables dans la partie invisible du spectre située au delà du rouge, et ont fixé la position de ces bandes invisibles en mesurant leurs distances aux bandes visibles; la position de ces dernières a été fixée elle-même par rapport aux raies du spectre. En considérant ces phénomènes, d'après les principes des interférences posés par Fresnel, on trouve une relation entre les longueurs d'ondes de trois rayons, et le nombre des bandes qui les séparent; ces longueurs ayant été mesurées très-exactement par Fraunhofer pour sept rayons du spectre B, C, D, E, F, G, H, on peut introduire dans la formule ces valeurs pour deux rayons; elle donne alors la longueur d'onde d'un rayon en fonction du nombre des bandes que l'on peut compter dans le spectre entre ce rayon et l'un des deux pour lesquels cette valeur est regardée comme connue.

La position des bandes calorifiques invisibles n'a pu être étudiée que dans le cas où l'interférence est produite au moyen d'une lame cristallisée parallèle à l'axe, placée entre deux polariseurs; dans cette circonstance, il entre dans le calcul un élément qui présente de l'incertitude, c'est la dispersion de double réfraction. Cet élément n'a pu être introduit qu'au moyen d'une hypothèse que l'auteur regarde comme suffisamment justifiée par les résultats obtenus lorsque l'on applique la formule aux rayons pour lesquels la longueur d'onde est connue, la concordance étant alors très-satisfaisante. Pour que cette cause d'incertitude pût influer sur les nombres trouvés, il faudrait admettre des anomalies extraordinaires et peu probables dans la dispersion des rayons de chaleur invisibles.

L'auteur donne les résultats du calcul pour les points principaux de la région obscure : ceux qui présentent un maximum, un minimum ou une raie; parmi ces nombres, nous rapporterons les suivants : ce sont des millionièmes de millimètre; la longueur pour le violet extrême H était, d'après Fraunhofer, 393, et pour le rouge B, 688; on trouve pour les rayons calorifiques invisibles 1011, 1196, 1320, 1445; ce dernier nombre correspond au point occupé par une raie remarquable; pour un point plus éloigné : 1745; enfin, pour la limite de la chaleur sensible, lorsque le spectre est formé au moyen d'un prisme de flint : 1940.

SUR LES CRISTAUX IDIOCYCLOPHANES;

Par M. A. BERTIN.

Toutes les personnes qui s'occupent de Physique connaissent les franges que donnent les lames cristallisées quand on les observe dans la pince à tourmalines. Mais on ne sait pas aussi généralement que certains cristaux présentent des phénomènes analogues, même dans la lumière naturelle. Nos Traités de Physique ne parlent pas du tout de ces phénomènes; les meilleurs Traités de Minéralogie se contentent d'en citer quelques-uns à propos des espèces minérales capables de les produire. Les seuls Ouvrages dans lesquels on les trouve décrits avec quelques détails sont les deux Traités d'Optique que nous avons traduits de l'anglais, celui d'Herschel (IVe Partie, § 11) et celui de Brewster (Chap. XXX).

« Ces cristaux, dit Herschel, dont les physiciens s'occuperont sans doute davantage, par la suite, peuvent être nommés *idiocyclophanes,* jusqu'à ce qu'on ait trouvé un

terme plus convenable. » Ne cherchons pas de terme plus convenable, pour ne pas introduire dans la Science un mot nouveau, et, malgré la bizarrerie de celui-ci, conservons-le pour désigner tous les cristaux qui montrent des phénomènes analogues aux franges dans la lumière naturelle.

En les passant en revue, on voit de suite qu'ils se divisent naturellement en deux classes : les uns sont colorés, et alors ils sont toujours polychroïques; les autres sont incolores, et alors ils sont toujours maclés. Dans le premier cas, le phénomène se réduit à des houppes; dans le second cas, on voit de véritables franges. Cette étude sera donc divisée en deux Parties qui seront consacrées, la première aux houppes des cristaux polychroïques, et la seconde aux franges des cristaux maclés.

PREMIÈRE PARTIE.

HOUPPES NATURELLES DES CRISTAUX POLYCHROÏQUES.

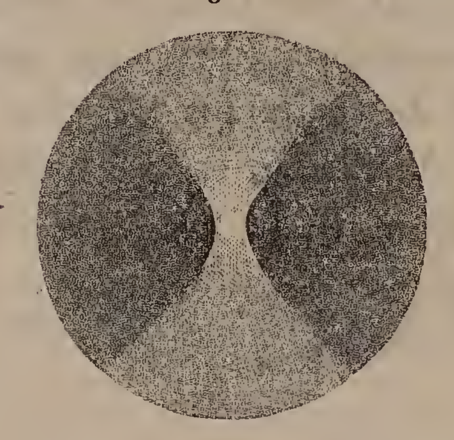
On s'est beaucoup occupé, il y a une trentaine d'années, des *houppes d'Haidinger,* apparences d'aspect jaunâtre et toujours de faible intensité, qui font reconnaître la direction des vibrations de la lumière polarisée, soit à l'œil nu, soit à travers des cristaux incolores, tels que les rhomboèdres de spath d'Islande. On trouvera tout ce qui a été écrit sur ce sujet dans le *Répertoire d'Optique* de l'abbé Moigno. Quoiqu'il soit loin d'être épuisé, puisque la théorie de ces phénomènes est encore inconnue, je n'ai pas l'intention d'en parler; je ne veux appeler l'attention du lecteur que sur les houppes des cristaux polychroïques, comme l'indique le titre de cet article.

I.

Observation des houppes dans la lumière naturelle.

Si l'on regarde le ciel blanc (c'est-à-dire non polarisant) à travers une lame d'épidote verte taillée perpendiculairement à l'un des axes, on aperçoit un phénomène analogue à celui qui est représenté dans la figure suivante.

Fig. 1.



Sur le fond vert clair du champ se détachent, de chaque côté de l'axe optique, deux secteurs sombres bordés d'un côté de rouge et de l'autre de vert foncé. Ce sont ces deux aigrettes sombres et plus ou moins colorées, séparées par un petit intervalle clair qui marque la direction de l'axe optique, que nous appellerons les *houppes*.

On peut les observer aussi sur un cristal d'épidote, et c'est ainsi que M. Friedel, alors professeur de Minéralogie à l'École Normale, me les a fait voir pour la première fois en 1874. C'est depuis cette époque que je me suis mis à collectionner les cristaux donnant des houppes. Mes recherches ont eu tout d'abord cet avantage de rappeler l'attention des physiciens sur un phénomène oublié (1) et de répandre les cristaux idiocyclophanes dans les collections d'Optique minéralogique.

---

(1) Société de Physique, séance du 5 mars 1875.

La découverte des houppes remonte à l'année 1818 ([1]); elle est due, comme tant d'autres, à sir David Brewster, dont le nom se retrouve partout dans l'histoire de l'Optique moderne. Depuis cette époque, plusieurs observateurs ont augmenté la liste des cristaux qui donnent les mêmes phénomènes. Nous allons les passer successivement en revue. Il est entendu que nous observerons toujours ces cristaux dans la direction de l'un des axes optiques; en général, nos lames seront taillées perpendiculairement à cette direction.

1. *Cordiérite* (Brewster, 1818). — C'est dans ce cristal que Brewster a observé les houppes pour la première fois. Il le désignait sous le nom d'*iolite,* que Werner lui avait donné à cause de sa couleur bleue. Plus tard, Haüy l'appela *dichroïte,* à cause de son dichroïsme prononcé; mais, comme on a trouvé plus tard beaucoup de cristaux dichroïques, on a encore changé ce nom et on l'a remplacé par celui de *cordiérite,* en consacrant ce minéral au savant qui en avait fait la monographie la plus complète.

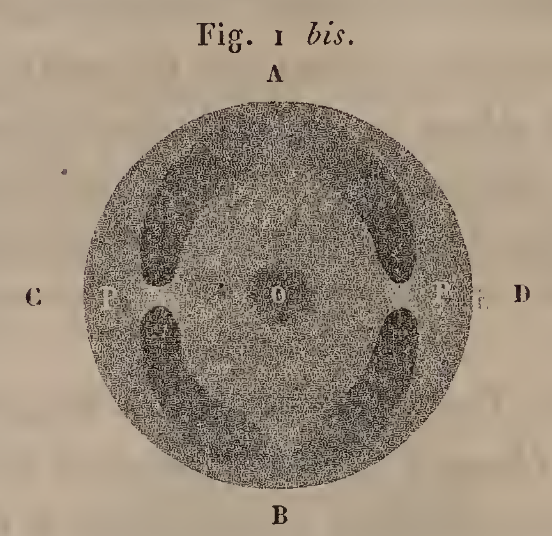
« Ce minéral, dit Brewster, qui cristallise en prismes à six et à douze pans, est d'un bleu foncé le long de l'axe et d'un jaune brunâtre dans la direction perpendiculaire à l'axe du prisme. Lorsqu'on regarde le long des axes dont l'inclinaison mutuelle est de 62° 50′, on voit des systèmes d'anneaux assez distincts quand la plaque est mince; mais, lorsqu'elle est épaisse et que le plan passant au travers des axes est dans le *plan de polarisation primitive*, on voit des branches de lumière bleue et blanche diverger en forme de croix du centre du système d'anneaux. Cet effet curieux est représenté dans la *fig.* 1 *bis*, où P et P′ sont les centres des deux systèmes d'anneaux, O l'axe principal négatif du

---

([1]) *Mémoire sur le dichroïsme des cristaux*, 17 octobre 1818 (*Transactions philosophiques* de 1819, p. 11 à 29). Ce Mémoire est traduit dans le *Journal de Physique* de mars 1820, t. XC, p. 177 à 189.

cristal et CD le plan qui passe par les axes. Les branches bleues, qui sont ombrées dans la figure, sont tachées de pourpre à leurs sommets P et P′ et sont séparées, dans

Fig. 1 *bis*.



quelques échantillons, par de la lumière blanche, et, dans d'autres, par de la lumière bleuâtre. » (*Traité d'Optique*, Ch. XXX, t. II, p. 67.)

J'ai souligné les mots *plan de polarisation primitive*, qui indiquent que la cordiérite était observée dans la lumière polarisée. Mais Brewster, dans le Mémoire original [1], dit positivement que le phénomène est le même à l'œil nu que lorsqu'on l'observe dans la lumière polarisée perpendiculairement au plan des axes P, P′. Il donne, il est vrai, une autre figure dans son Mémoire, mais en indiquant qu'elle n'est qu'une reproduction imparfaite du phénomène. Celle que nous reproduisons est extraite de son Traité d'Optique; on la retrouve également dans le Traité d'Herschel. Elle diffère notablement de la figure donnée par Haidinger [2]; celle-ci ressemble mieux aux houppes que j'ai observées dans les autres cristaux.

La cordiérite cristallisée est devenue excessivement rare. J'ai vainement cherché un cristal qui donnât les houppes figurées par Brewster. Le seul échantillon que je possède,

---

(1) *Journal de Physique*, t. XC, p. 186.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. LXV, p. 1, et *Répertoire d'Optique* de l'abbé Moigno, t. IV, p. 1571.

et qui, à la loupe dichroscopique, donne des images bleue et jaune pâle, présente des houppes bleues très-faibles, mais qui n'ont pas la forme courbe de celles de Brewster ; elles seraient mieux représentées par la *fig.* 1.

On trouvera, dans le Mémoire de Brewster, les tableaux d'un grand nombre de cristaux sur lesquels il a observé le dichroïsme dans la lumière polarisée. Le premier tableau contient 23 cristaux uniaxes ; le second et le troisième, 33 cristaux biaxes, et le quatrième, 7 cristaux d'un caractère axial indéterminé. Il donne ensuite des détails sur 6 d'entre eux : le peracétate de cuivre, l'augite, la dichroïte (ou l'iolite), l'épidote, le mica et l'anhydrite. Nous venons de voir qu'il a décrit avec détail les houppes de l'iolite ; il les signale aussi dans l'épidote et le mica.

2. *Épidote* (Brewster, 1818). — « Dans ce minéral, dit Herschel (t. II, p. 250), ou du moins dans quelques-unes de ses variétés cristallines les plus communes, telles que les prismes striés très-aplatis et terminés par des angles dièdres placés obliquement, les phénomènes sont visibles sans section artificielle, quand on regarde dans l'intérieur du cristal, perpendiculairement à l'axe du prisme. » Mais le phénomène est bien plus facile à voir quand le cristal est taillé en lame perpendiculaire à l'un des axes optiques. J'en possède cinq échantillons, tous les cinq de couleur verte, donnant à la loupe dichroscopique une image d'un beau vert et une autre d'un brun sombre. Dans le cristal que je tiens de M. Friedel, les houppes se détachent en brun sombre sur un fond vert brillant ; mais il faut savoir les trouver. Dans nos lames, elles apparaissent immédiatement ; elles sont alors colorées sur toute leur longueur en rouge brun d'un côté, en vert foncé de l'autre. Cette coloration tient à la dispersion inclinée de l'épidote.

3. *Mica* (1818, Brewster). — Certaines variétés de mica sont dichroïques, mais toujours à un faible degré. J'en possède un échantillon qui à la loupe dichroscopique

donne deux images peu colorées, l'une en jaune, l'autre en brun. Comme ce minéral se clive naturellement perpendiculairement à la ligne moyenne, il faut incliner la lame pour voir les houppes, qui sont très-faibles et d'un brun pâle. On peut voir alors deux systèmes de houppes en regardant successivement dans la direction des deux axes optiques. Si ensuite on observe le cristal au microscope polarisant, on aperçoit les lemniscates ordinaires des biaxes et l'on s'assure ainsi que les houppes sont perpendiculaires à la ligne des pôles de ces lemniscates ou au plan des axes optiques, comme l'avait constaté Brewster. C'est un caractère commun à tous ces phénomènes.

4. *Axinite* (Brewster et Haidinger). — Après avoir décrit les houppes de l'épidote, Herschel ajoute : « Il en est de même de plusieurs autres minéraux tels que l'*axinite,* par exemple, dans laquelle la transition d'une couleur à l'autre est extrêmement remarquable. » Comme ce passage vient à la suite des observations de Brewster sur la cordiérite et l'épidote, on doit croire que cet observateur avait vu également les houppes de l'axinite, quoique, dans son Mémoire de 1819, il se contente de citer l'axinite dans la liste des cristaux dichroïques. Aussi paraît-il réclamer pour lui cette observation dans la Note qui fait suite au Mémoire d'Haidinger sur le pléochroïsme et les houppes de l'axinite ([1]).

Je possède deux lames de ce minéral, toutes deux taillées perpendiculairement à l'un des axes optiques. A la loupe dichroscopique, elles donnent deux couleurs, l'une rose et l'autre blanc jaunâtre. Les houppes sont fortement colorées vers leur sommet, l'une en jaune, puis en rouge un peu plus loin, et l'autre en bleu, puis en violet. Cette coloration tient sans doute à la dispersion des axes optiques, qui est considérable dans l'axinite.

([1]) *Ann. de Poggend.*, t. LXIII, p. 147 à 152 (1844).

5. *Diopside* (Biot...) — Le diopside ne figure pas dans les tableaux de Brewster, quoiqu'il soit doué d'un dichroïsme très-prononcé (à moins qu'il n'y figure sous le nom d'*augite*). De Senarmont écrivait en 1854 ([1]) que Biot lui avait donné un échantillon de diopside vert dans lequel il avait reconnu les houppes depuis de longues années. Cet échantillon existe encore à l'École des Mines; il est enveloppé d'un papier contenant une figure et une note de Biot, que je transcris ici :

Fig. 8.

Morceau de diopside du Tyrol taillé en parallélépipède rectangle.

« 1° Les arêtes longitudinales AC, B′D′ sont parallèles aux arêtes des aiguilles naturelles.

» 2° Les faces AA′CC′, BB′DD′ sont parallèles au plan des axes.

» 3° Les faces ABCD, A′B′C′D′ sont perpendiculaires à ce plan et parallèles à la surface d'hémitropie. La face supérieure ABCD est particulièrement reconnaissable par les filets en stries longitudinales naturelles qui y existent vers son bord BD.

» 4° Il résulte de cette construction que, si l'on observe à travers les faces ABCD, A′B′C′D′, on verra les anneaux donnés par les axes transverses.

» 5° Mais, si l'on observe à travers les faces ABA′B′, CDC′D′, on verra les anneaux produits par l'axe longitudinal. »

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 330.

Ajoutons, pour compléter cette description, que cet échantillon, dont les dimensions sont

$$AC = 14^{mm}, \quad AA' = 12^{mm}, \quad A'B' = 11^{mm},$$

est loin d'être homogène dans toute sa masse. Le dièdre qui a pour arête AC est à peine transparent. Le cristal est divisé en deux parties inégales par une lamelle hémitrope parallèle à la face AA'CC' et située à une distance de cette face égale au tiers de CD. De plus, une cassure irrégulière, parallèle à la face ABCD, s'étend dans le cristal à une distance de cette face égale au tiers de DD', de sorte qu'il n'y a que les deux tiers du cristal, formant un prisme rectangulaire dont BB' et B'D' sont les arêtes, qui soient d'une transparence parfaite.

Quand on regarde le ciel blanc à travers les faces AA'BB', CC'DD', la première tournée vers les nuages, la seconde contre l'œil, l'arête striée CD en haut à gauche, on ne voit d'abord rien qu'une teinte verdâtre. Mais, si l'on incline le cristal de manière à regarder à peu près dans le plan CC'BB', on voit une houppe parallèle à BB'; elle est noire sur un fond blanc jaunâtre et n'a pas beaucoup d'éclat; on vise alors dans la partie la plus transparente du cristal. Si ensuite on regarde à peu près dans la direction du plan DD'AA' ou dans la partie la moins pure du cristal, on aperçoit la seconde houppe; mais cette fois elle est entourée de plusieurs anneaux, dont la ligne neutre blanche est perpendiculaire à la houppe. Ces anneaux sont sans doute produits par la lame hémitrope que nous avons signalée; ils appartiennent au système de franges des cristaux maclés.

De là il résulte que, dans ce cristal, l'arête AC représente la ligne moyenne, et par conséquent l'axe de plus petite élasticité ou l'axe des z, puisque le diopside est positif : l'arête AB, perpendiculaire aux houppes, est donc l'axe de plus grande élasticité ou l'axe des x. L'arête AA'

serait alors l'axe des y perpendiculaire au plan des axes; en effet, observé dans cette direction au microscope polarisant dans la lumière homogène, le cristal donne les hyperboles caractéristiques des lames parallèles au plan des axes. Ces déterminations ne sont pas tout à fait d'accord avec la note de Biot.

J'ai en ma possession un autre prisme de diopside d'Ala, taillé à peu près perpendiculairement à l'un des axes optiques : il donne des houppes faibles dans cette direction.

6. *Andalousite* (Haidinger, 1844). — C'est Haidinger qui a signalé pour la première fois le polychroïsme remarquable ainsi que les belles houppes de l'andalousite du Brésil [1]. Ce minéral est devenu extrêmement rare. Je dois les échantillons que je possède à la libéralité de M. Damour, le chimiste éminent qui a fait connaître la vraie composition de ce minéral. J'en ai fait tailler trois perpendiculairement à l'un des axes optiques et une quatrième parallèle au plan des axes. Celle-ci donne à la loupe dichroscopique deux images très-différentes, l'une d'un beau rouge et l'autre à peu près blanche. Le dichroïsme des trois premières est dans le même sens, mais un peu moins prononcé. Ces lames perpendiculaires, vues sur un ciel blanc, donnent des houppes très-dilatées d'un rouge brun sur un fond blanc très-peu verdâtre. Elles sont d'autant plus marquées que la lame est plus épaisse. C'est la plus belle qui a servi de modèle pour la *fig.* 1; on y remarque vers le centre des traces d'anneaux.

7. *Sel de Senarmont* (1854). — Dans son Mémoire sur la production artificielle du polychroïsme dans les substances cristallisées [2], de Senarmont, après avoir rap-

[1] *Annales de Poggendorff*, t. LXI, p. 295 (1844) et t. LXV, p. 15 (1845). Ces deux Mémoires sont analysés dans le *Répertoire d'Optique* de l'abbé Moigno, t. IV, p. 1571 et p. 1587.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 330 (1854).

pelé les houppes reconnues avant lui, « qui sont tout à fait caractéristiques du polychroïsme dans les cristaux à deux axes », ajoute que « nulle part le phénomène ne se manifeste avec la même magnificence et la même intensité que dans les grandes lames d'azotate de strontiane colorées artificiellement. »

« En les éclairant par de la lumière blanche naturelle, on verra dans la direction de chaque axe optique une tache orangée brillante, traversée par une branche hyperbolique sombre. Ces branches hyperboliques s'épanouissent à droite et à gauche de la section principale sous la forme de pinceaux courbes, mi-partis de violet et de bleu sombre, et partagent le champ de la lame en deux régions où les nuances pourpres se dégradent régulièrement de part et d'autre de leurs limites communes. Les houppes sombres, interrompues par la tache lumineuse, sont d'ailleurs frangées, vers la pointe, d'un peu de jaune et de bleu, coloration toute locale, d'autant plus prononcée que la plaque est plus inclinée sur les axes optiques, et qui tient manifestement à la dispersion de ces axes correspondant aux différentes couleurs. Il est inutile d'ajouter que, dans leur état naturel, les cristaux d'azotate incolores ne montrent rien de semblable, et que les axes optiques n'y deviennent visibles qu'à la lumière polarisée au moyen des appareils ordinaires. »

C'est cet azotate de strontiane coloré artificiellement par du campêche que j'appelle *sel de Senarmont*. Malheureusement c'est un sel très-efflorescent, et ses lames, même quand elles sont noyées dans le baume de Canada, ne se conservent pas. La collection de Senarmont à l'École des Mines en contient de nombreux échantillons. Lorsque je les visitai en 1874, deux seules de ces lames montraient encore des houppes et elles étaient en effet magnifiques; aujourd'hui, elles ne donnent plus rien. A cette époque, M. Duboscq avait encore, venant de Senarmont, une de

ces lames, qui donnait les plus belles houppes que j'aie jamais vues ; il eut la bonté de m'en faire cadeau, mais cette lame est devenue opaque et décolorée rien qu'en la transportant par un jour d'été des ateliers de M. Duboscq à l'École Normale.

Il n'existait donc plus à ma connaissance de sels de Sénarmont préparés par ce physicien, et il était urgent de les reproduire. Ce n'est pas une opération facile, et bien des personnes y ont échoué. De Senarmont recommande de faire cristalliser l'azotate de strontiane dans une dissolution concentrée de bois de campêche amenée au pourpre par quelques gouttes d'ammoniaque. Mais il faut bien se garder de mettre trop d'alcali : la couleur serait précipitée. Après bien des tâtonnements, M. Bichat, agrégé préparateur à l'École Normale, a fini par réussir. On fait bouillir la dissolution concentrée d'azotate avec du campêche, on filtre, et l'on ajoute soit quelques gouttes d'ammoniaque, soit $\frac{1}{10}$ environ d'alcool. La dissolution, abandonnée à elle-même dans un lieu à température constante, ne tarde pas à donner de gros cristaux colorés dans toute leur masse. C'est de cette opération que proviennent toutes les lames de sel de Senarmont répandues aujourd'hui dans les collections d'Optique ; elles ont été taillées par M. Verlein.

Ces lames, de 1 ou 2 millimètres d'épaisseur, noyées entre deux verres dans du baume de Canada, sont fortement dichroïques, quand elles ne sont pas trop colorées : à la loupe dichroscopique elles donnent deux images, l'une rouge et l'autre presque blanche. Sur le ciel blanc, elles montrent deux houppes faibles, rouges sur un fond rose. Quand elles sont fortement colorées, le dichroïsme est moins apparent ; mais les houppes sont plus prononcées : elles sont presque noires sur un fond rose pourpre. Quand la lame est perpendiculaire à l'un des axes, on ne voit qu'une houppe ; quand elle est perpendiculaire à la ligne

moyenne, on en voit deux, et l'on s'assure qu'elles sont perpendiculaires au plan des axes. Dans tous les cas elles sont droites, comme l'indique la *fig.* 1; je ne les ai jamais vues hyperboliques, comme de Senarmont les a décrites. Ses lames étaient, d'ailleurs, moins colorées que les miennes; on les observait sous une épaisseur moindre, et j'ai souvenir que les houppes qu'elles donnaient étaient plus éclatantes que celles que j'obtiens maintenant.

8. *Acétate de cuivre* (de Senarmont, 1854). — Quoique ce sel ait été particulièrement étudié par Brewster, dans son Mémoire sur le dichroïsme, de Senarmont me paraît être le premier qui y ait signalé les houppes dans le Mémoire cité précédemment. Si j'en juge par la seule lame où j'ai pu les observer, elles sont très-faibles. Ce sel, d'ailleurs, ne conserve pas sa transparence.

9. *Topaze.* — Ce cristal a été particulièrement observé par Brewster. C'est même à la *topaze bleue* qu'il rapporte d'abord la figure des houppes, qu'il attribue ensuite à la cordiérite. Je n'ai pu voir qu'une seule fois les houppes dans une *topaze jaune*, qui m'a été confiée par un très-habile minéralogiste, M. É. Bertrand; mais elles étaient extrêmement faibles.

10. *Clinochlore* (Richard, 1874). — En 1874, j'avais mis les houppes à la mode et l'on en cherchait de plusieurs côtés. M. Richard, conservateur adjoint des collections de Minéralogie à l'École des Mines, les retrouva dans presque tous les micas et les découvrit dans le clinochlore. J'ai vu ces houppes; elles sont faibles.

11. *Platinocyanure d'yttrium* (E. Bertrand, 1877). — Ce sel, d'un beau rouge, à axes peu écartés, donne, dans des lames perpendiculaires à la ligne moyenne, un phénomène qui rappelle celui des houppes, sans lui être complétement identique. Il est formé par quatre secteurs rouges sur un fond violet, ou autrement par une croix violette sur un champ rouge.

Je suis obligé de fermer ici la liste de toutes les substances dans lesquelles j'ai pu observer les houppes ; je les réunis avec leurs éléments cristallographiques dans le tableau suivant :

Tableau de tous les cristaux donnant les houppes.

NOMS DES CRISTAUX.	SIGNE.	SYSTÈME CRISTALLIN	ANGLE DES AXES intérieur.	ANGLE DES AXES extérieur.
1. Cordiérite	—	Orthorhombique.	39,5	63
2. Épidote	+	Clinorhombique.	88	//
3. Mica	—	Orthorhombique.	//	70
4. Axinite............	—	Anorthique......	74	//
5. Diopside	+	Clinorhombique.	59	//
6. Andalousite........	+	Orthorhombique.	87,5	//
7. Sel de Senarmont ..	—	Clinorhombique.	//	31
8. Acétate de cuivre...	+	Clinorhombique.	85	//
9. Topaze jaune......	+	Orthorhombique.	65	120
10. Clinochlore........	+	Clinorhombique.	//	de 10 à 86
11. Platinocyanure d'yttrium	+	Orthorhombique.	//	24

On voit, par ce tableau, que tous les cristaux qui donnent des houppes appartiennent aux trois systèmes cristallins qui possèdent deux axes optiques. On peut même remarquer que les axes optiques sont en général très-écartés, et, dans les deux substances les plus remarquables sous le rapport des houppes, ces axes sont presque perpendiculaires. Tous ces cristaux sont dichroïques, et même, puisqu'ils sont biaxes, ils doivent être polychroïques, ainsi que l'a montré Haidinger. Les houppes seraient même, suivant de Senarmont, caractéristiques du polychroïsme dans les cristaux à deux axes ; mais il ne faut pas en conclure que tous les cristaux polychroïques donneront des houppes, car leur nombre est considérable, et nous n'avons trouvé les houppes que chez onze d'entre eux.

Quand le cristal donne deux houppes à l'œil nu, comme le mica, il fait voir, dans le microscope polarisant, des lemniscates dans lesquelles la ligne des pôles indique le plan des axes : on voit alors immédiatement que les houppes sont perpendiculaires à ce plan. Les lames qui ne montrent qu'une houppe donnent au microscope polarisant des anneaux traversés par une ligne neutre, et, en inclinant le cristal, on fait apparaître le commencement des lemniscates qui indique le plan des axes ; on reconnaît alors que ce plan est toujours perpendiculaire aux houppes. Ainsi, les deux caractères généraux du phénomène sont les suivants :

1° Les houppes appartiennent aux cristaux biaxes polychroïques ;

2° Elles sont toujours perpendiculaires au plan des axes et elles sont centrées sur le pôle, c'est-à-dire sur le point où l'axe optique perce le cristal.

II.

Observation des houppes dans la lumière polarisée.

Pour pénétrer plus avant dans l'étude de ces phénomènes, il faut observer nos cristaux, non plus dans la lumière naturelle, mais dans la lumière polarisée. Nous les avons déjà regardés pour la plupart à la houppe d'Haidinger, dont nous mettions toujours la section principale perpendiculaire aux houppes. Nous avons ainsi obtenu les deux images diversement colorées qui caractérisent le dichroïsme de chacun d'eux, mais ces images étaient trop petites ; il est facile de les agrandir.

A l'extrémité d'un tube horizontal de $0^{m},30$ de longueur et $0^{m},03$ de diamètre, mettons un prisme biréfringent en spath, construit, comme ils devraient l'être tous, de manière à ne pas diviser le rayon ordinaire. Si nous plaçons l'œil derrière ce prisme, nous verrons deux images rondes du

bout du tube, toutes deux blanches et de même intensité. Ces deux images seront dans la section principale du prisme, et, en tournant le tube autour de son axe, nous pourrons mettre la ligne de leurs centres verticale ; l'analyseur aura alors sa section principale verticale. Supposons, en outre, que l'image ordinaire, celle qui est restée immobile pendant la rotation du tube, soit en bas ; l'image extraordinaire sera alors l'image supérieure.

Il sortira donc de l'analyseur deux rayons, l'un ordinaire, qui sera polarisé dans un plan vertical, et l'autre extraordinaire, qui sera polarisé dans un plan horizontal ; ou bien encore il sortira du prisme biréfringent deux vibrations, l'une *ordinaire,* qui sera *horizontale,* et l'autre *extraordinaire,* qui sera *verticale.*

Ceci bien entendu, prenons une de nos lames cristallisées ; elles sont montées dans des liéges carrés, sur lesquels nous avons marqué la direction des houppes. Plaçons-la entre l'œil et le prisme biréfringent, de telle sorte que la ligne des houppes soit horizontale ; en inclinant légèrement la lame autour de cette ligne, les houppes n'apparaîtront pas dans le champ, et nous verrons seulement que les deux images, qui d'abord étaient blanches et égales, diffèrent maintenant de couleur et d'éclat.

Supposons, pour fixer les idées, que nous ayons en main une *andalousite :* l'image inférieure ou l'ordinaire sera la plus brillante, elle sera d'un blanc très-peu teinté de vert ; la supérieure ou l'extraordinaire sera plus sombre, et elle aura une coloration rouge très-prononcée. De là, nous conclurons que, dans le passage à travers l'andalousite, c'est la composante des vibrations parallèles aux houppes qui est la moins absorbée, tandis que la composante perpendiculaire l'est davantage, surtout si elle n'appartient pas aux rayons rouges.

Si maintenant nous tournons l'*andalousite* autour de la ligne des houppes, nous les ferons apparaître dans l'une ou

l'autre image à volonté. Dans l'image ordinaire, on verra les houppes de la lumière naturelle, mais elles seront coupées par des segments d'anneaux, comme le représente la *fig.* 2. Mais, si on les fait passer dans l'image extraordinaire, elles changeront d'aspect et seront remplacées par des anneaux traversés par une bande noire étalée sur les bords, et perpendiculaire à l'axe des houppes (*fig.* 3) (¹).

On peut observer ces phénomènes encore plus facilement en mettant l'andalousite dans la pince à tourmalines, après avoir enlevé une des tourmalines. En plaçant les houppes horizontales, on voit la *fig.* 2, si l'axe de la

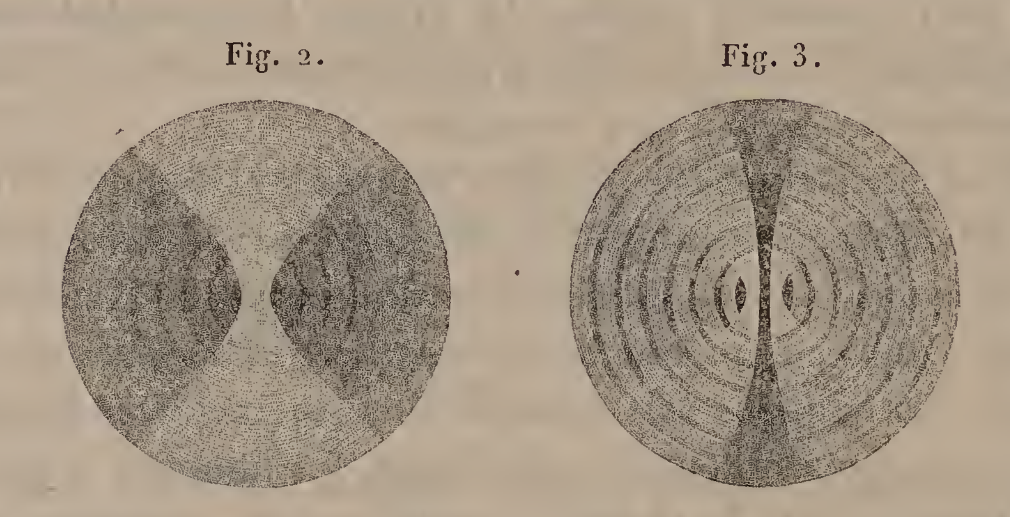


Fig. 2. Fig. 3.

tourmaline restante est horizontale, et la *fig.* 3, si cet axe est vertical. C'est avec une andalousite à houppes faibles que ces franges ont été dessinées; elles sont moins apparentes, surtout celles de la *fig.* 2, quand les houppes sont trop sombres. Il est indifférent, d'ailleurs, que la tourmaline soit d'un côté ou de l'autre de la lame.

Si l'on se rappelle que l'axe de la tourmaline marque toujours la direction de la vibration qu'elle transmet, on voit que ces observations sont d'accord avec les précédentes.

Plus simplement encore, on peut se contenter de recevoir

(¹) Ces figures, quoique dessinées d'après nature, ne représentent plus bien les phénomènes depuis qu'elles sont gravées. Les anneaux y devraient être moins nombreux et plus flous, et annoncer, sans les reproduire, ceux des *fig.* 4 et 5.

sur la lame la lumière polarisée par une vitre ou par une glace noire. Tenant toujours les houppes horizontales, la lame donnera les anneaux de la *fig.* 2, si la vitre réfléchissante est horizontale, et ceux de la *fig.* 3, si la vitre est verticale.

En tournant l'andalousite autour du rayon polarisé, nous verrons les franges se transformer en passant de la *fig.* 2 à la *fig.* 3. C'est précisément ce que l'on observe quand on regarde les houppes, non plus sur les nuées, mais sur un ciel bleu. On sait que la lumière est alors polarisée dans un plan qui passe par le rayon visuel et par le Soleil.

Tous nos cristaux présenteront des phénomènes analogues, mais qui pourront être inverses des précédents. Ainsi, essayons maintenant l'*épidote*, qui est, après l'andalousite, le cristal qui donne les plus belles houppes. Observée devant le prisme biréfringent en dehors des houppes, toujours supposées horizontales, l'épidote donne aussi deux images d'inégale intensité ; mais, cette fois, c'est l'image extraordinaire qui est la plus brillante : elle est d'un vert vif, tandis que l'image ordinaire, très-peu éclairée, est d'un brun sombre.

Nous en conclurons que, dans l'épidote, c'est la vibration perpendiculaire aux houppes qui passe le plus facilement, et la vibration parallèle aux houppes qui est la plus absorbée.

Si l'on amène les houppes dans le champ, en les maintenant toujours horizontales, ce sera cette fois l'image extraordinaire qui montrera les franges de la *fig.* 2, tandis que les anneaux de la *fig.* 3 apparaîtront dans l'image ordinaire.

En essayant toutes nos lames les unes après les autres, en tenant d'abord les houppes hors du champ, nous obtiendrons les résultats réunis dans le tableau suivant :

CRISTAUX.	VIBRATION ÉMERGENTE, la vibration incidente étant	
	parallèle aux houppes.	perpendiculaire aux houppes.
Andalousite........	Intense, blanche.	Faible, rouge.
Sel de Senarmont...	Faible, rouge.	Intense, blanche.
Épidote..	» brune.	» vert clair.
Axinite............	» rougeâtre.	» jaune.
Cordiérite..........	» bleue.	» »
Diopside...........	» vert sale.	» »
Mica...............	» rougeâtre.	» »

Ce tableau nous montre d'abord que nos cristaux appartiennent à deux types différents : le type andalousite, qui ne renferme que cette espèce, et le type épidote, qui comprend toutes les autres. De toutes les observations qui y sont réunies, nous déduirons de suite cette loi, qu'il ne faudra plus oublier :

La lumière qui a traversé nos lames est formée par des vibrations très-inégales : les plus intenses sont parallèles aux houppes dans l'andalousite, et perpendiculaires aux houppes dans l'épidote et les autres cristaux.

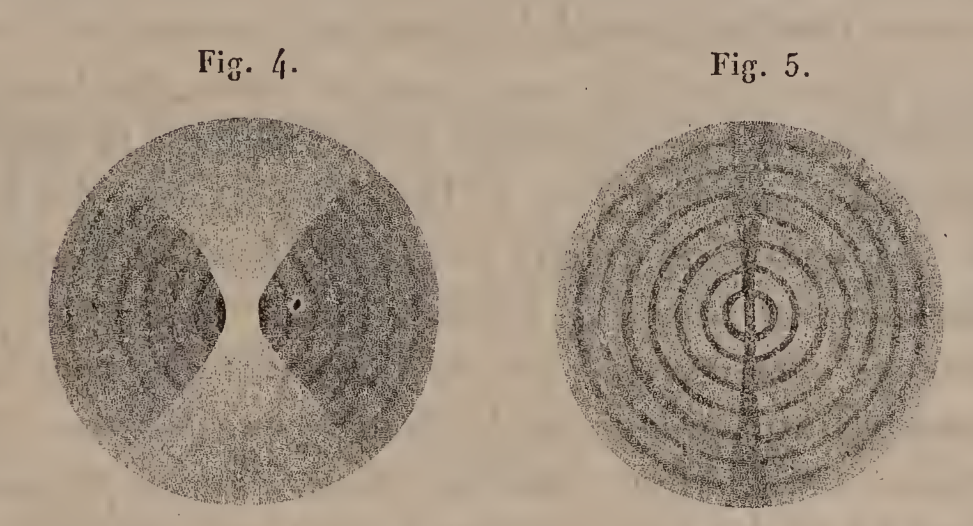
A cette loi fondamentale se rattache cette autre loi générale, par un lien qui nous est, pour le moment, inconnu. Si nous observons les houppes dans un champ de lumière polarisée, nous verrons :

	La vibration incidente étant	
	parallèle aux houppes.	perpendiculaire aux houppes.
Avec l'andalousite................	la *fig.* 2,	la *fig.* 3,
Avec l'épidote et les autres cristaux. .	la *fig.* 3,	la *fig.* 2.

Les résultats que nous venons d'obtenir en observant nos cristaux dans la lumière polarisée d'un côté doivent nous engager à les observer également dans la lumière polarisée des deux côtés.

Soit donc une pince à tourmalines dont nous allons d'abord mettre les axes parallèles. Si nous y plaçons une *andalousite,* dont nous maintiendrons toujours la ligne des houppes horizontale, nous apercevrons les franges de la *fig.* 4, si les axes des tourmalines sont parallèles aux houppes, et une figure analogue à la *fig.* 5, s'ils sont perpendiculaires. Nous appellerons *fig.* 5B celle que nous verrons dans ce dernier cas, et qui ne diffère de la *fig.* 5 que parce que la ligne neutre, qui est sombre dans celle-ci, est

Fig. 4. Fig. 5.



blanche ou du moins peu teintée dans la figure observée. Notre *fig.* 4 paraît n'être que la reproduction de la *fig.* 2; mais, dans la réalité, les anneaux sont plus beaux, plus nombreux et plus marqués lorsque la pince est complète que lorsqu'on a enlevé une tourmaline.

Si nous remplaçons l'andalousite par l'*épidote,* nous aurons des phénomènes inverses, c'est-à-dire la *fig.* 4, quand les axes des tourmalines seront perpendiculaires à la ligne des houppes, et la *fig.* 5B, quand ils lui seront parallèles. Tous les cristaux du type de l'épidote donneront les mêmes résultats; mais il est bien entendu que, pour que les franges soient belles, il faut que les lames ne soient ni trop colorées ni trop épaisses.

Enfin, si les tourmalines sont croisées et la ligne des houppes perpendiculaire à l'axe de l'une d'elles, on observera la *fig.* 5 exactement, c'est-à-dire des anneaux tra-

versés par une ligne noire qui, pour tous les cristaux, est dirigée suivant l'axe de la tourmaline perpendiculaire au plan des houppes.

Le phénomène est très-beau dans l'andalousite, l'épidote, le sel de Senarmont, l'axinite, la cordiérite, etc. L'axinite est, en outre, remarquable par la dissymétrie de ses couleurs ; les lignes neutres elles-mêmes n'y sont pas noires, mais toujours colorées et de couleurs différentes de chaque côté.

Comme résultat général de toutes ces observations, nous voyons qu'en observant une lame donnant des houppes successivement dans la lumière naturelle, dans la lumière polarisée d'un côté et dans la lumière polarisée des deux côtés, le phénomène qu'elle nous présentera se modifiera successivement de la *fig.* 1 d'abord aux *fig.* 2 et 3, puis ensuite arrivera aux *fig.* 4 et 5. Mais celles-ci sont bien connues : elles représentent les franges que donnent, dans la pince à tourmalines, tous les cristaux biaxes perpendiculaires à l'un des axes, comme le sont, par exemple, les lames de clivage du sucre candi. Prenons ces lames pour type, et marquons-y, pour représenter la direction des houppes absentes, une ligne perpendiculaire au plan des axes ; la comparaison des franges se fera à l'aide du tableau suivant :

Observations dans la pince à tourmalines.

CRISTAUX.	TOURMALINES.		
	PARALLÈLES. Les axes sont par rapport aux houppes		CROISÉES. L'un des axes est perpendiculaire aux houppes.
	parallèles.	perpendiculaires.	
Andalousite...	*Fig.* 4.	*Fig.* 5 B.	*Fig.* 5.
Épidote.......	*Fig.* 5 B.	*Fig.* 4.	*Fig.* 5.
Sucre.........	*Fig.* 4.	*Fig.* 4.	*Fig.* 5.

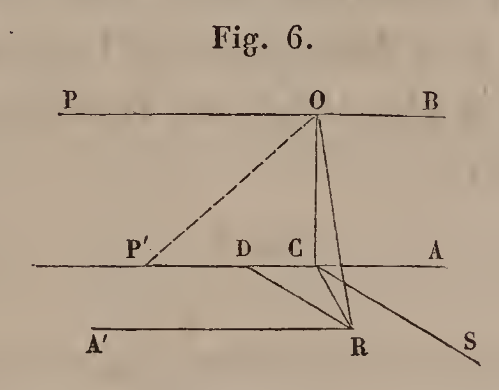
Nous sommes ainsi amenés à considérer le phénomène des houppes comme un cas particulier des franges des cristaux biaxes perpendiculaires à l'un des axes, et, par conséquent, nous devons commencer par rappeler à notre mémoire la théorie de ces franges. Nous allons la remettre sous les yeux du lecteur.

III.

Franges des cristaux biaxes perpendiculaires à l'un des axes.

Coupons la lame par le plan qui contient les axes. Soient AC, BO ses traces sur ce plan : OC, normal à la lame, sera un des axes ; l'autre aura une direction telle que OP', COP' étant l'angle intérieur des axes. Mais, comme nous

Fig. 6.

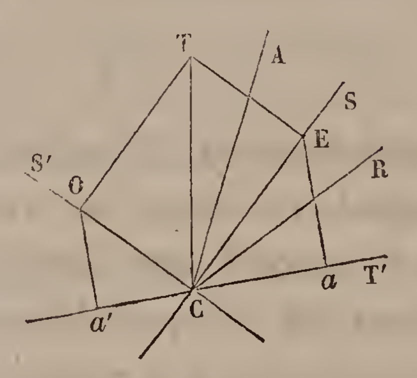


nous proposons spécialement d'étudier l'andalousite ou l'épidote, pour lesquels cet angle est voisin de 90 degrés, nous supposerons le second axe perpendiculaire au premier et dirigé suivant OP. Le problème sera ainsi un peu simplifié ; mais il ne faudra pas grand effort pour appliquer la solution que nous allons trouver au cas où les axes ne seraient pas perpendiculaires l'un sur l'autre.

Si l'œil placé en O regarde un point R placé sur la face inférieure de la lame, dans le plan de réfraction OCR, il recevra dans la direction OR deux rayons qui, traversant le cristal avec des vitesses différentes, prendront un retard que nous désignerons par δ. Ils seront, en outre, polarisés suivant deux plans rectangulaires, qui sont les bis-

secteurs du dièdre formé par les plans qui contiennent la direction commune OR et les deux axes OC et OP. Ce dièdre a pour trace sur la seconde face de la lame l'angle plan CRA'. La bissectrice RD de cet angle n'est pas la trace du plan bissecteur, puisque l'arête OR du dièdre n'est pas perpendiculaire à la lame; mais il ne s'en faudra guère si OR n'est pas éloigné de cette normale. En restreignant le champ de la vision autour de la normale, nous pourrons donc dire que la trace du plan bissecteur est très-sensiblement la bissectrice RD de l'angle plan ARC. Si nous lui menons une parallèle CS par le point C, nous dirons donc que les deux rayons qui se propagent suivant RO sont polarisés dans deux plans dont les traces sont l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à CS, ou bien que leurs vibrations sont l'une perpendiculaire et l'autre parallèle à la bissectrice de l'angle RCA. Rabattons maintenant le plan ACR sur le tableau; nous aurons la figure suivante.

Fig. 7.



Soient CA la trace du plan des axes, CR celle du plan de réfraction : CS, bissectrice de l'angle ACR, sera la direction de la vibration de l'un des rayons; CS', perpendiculaire à CS, sera la direction de la vibration du second rayon. Le cristal étant dans une pince à tourmalines, soient CT l'axe de la première, ou la direction de la vibration incidente, et CT' l'axe de la seconde, ou la direction de la vibration émergente.

Prenons CT pour origine et posons :
$TCT' = \theta$, angle des tourmalines;
$TCA = \alpha$, azimut du plan des axes;
$TCR = \varphi$, azimut variable du plan de réfraction.

L'angle TCS sera alors $\alpha + \frac{\varphi - \alpha}{2} = \frac{\alpha + \varphi}{2}$.

La vibration incidente CT, dont nous prendrons l'amplitude pour unité, se décomposera en deux, dirigées suivant CS et CS', l'une d'amplitude CE et l'autre d'amplitude CO :

$$CE = \cos\frac{\alpha + \varphi}{2},$$

$$CO = \sin\frac{\alpha + \varphi}{2}.$$

La seconde tourmaline en recueillera les composantes $Ca = a$ et $Ca' = a'$, et nous aurons

$$a = CE\cos\left(\theta - \frac{\alpha + \varphi}{2}\right) = \cos\left(\frac{\alpha + \varphi}{2}\right)\cos\left(\theta - \frac{\alpha + \varphi}{2}\right)$$

$$a' = -CO\sin\left(\theta - \frac{\alpha + \varphi}{2}\right) = -\sin\left(\frac{\alpha + \varphi}{2}\right)\sin\left(\theta - \frac{\alpha + \varphi}{2}\right).$$

Le retard δ de ces deux vibrations sera le retard communiqué par la lame seulement.

La composition de ces deux vibrations se fera par la formule générale qui donne l'intensité

$$I = (a + a')^2 - 4aa'\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

d'où

$$I = \cos^2\theta + \sin(\alpha + \varphi)\sin[2\theta - (\alpha + \varphi)]\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

Les franges sont données par l'équation $\delta = n\frac{\lambda}{2}$. Elles sont connues : j'ai montré, dans mon Mémoire *Sur la surface isochromatique* (¹), que ces franges étaient des

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXIII, p. 84; 1861.

anneaux équidistants et différents par cela même des anneaux du spath, qui sont d'autant plus rapprochés les uns des autres qu'ils sont plus grands. En d'autres termes, j'ai montré que δ était proportionnel à l'écart $\rho = CR$ (*fig.* 6); on peut donc, en désignant par K le coefficient de proportionnalité, poser

$$\delta = K\rho.$$

De plus, ces anneaux sont traversés par des lignes neutres que nous allons trouver en discutant l'équation générale.

1° *Tourmalines parallèles.* — Dans ce cas, $\theta = 0$, et l'on a

$$I = 1 - \sin^2(\alpha + \varphi)\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

La ligne neutre se trouve en annulant le coefficient de la teinte ou en posant $\varphi = -\alpha$, et son intensité est 1. En tournant la lame autour du rayon normal, les anneaux seront donc traversés par une ligne blanche qui tournera en sens contraire du plan des axes et de la même quantité. Pour $\alpha = 0$, $\varphi = 0$, c'est-à-dire que la ligne blanche indique le plan des axes quand ce plan est parallèle aux axes des tourmalines. Il en serait de même s'il leur était perpendiculaire, car pour $\alpha = 90°$ on a aussi $\varphi = 90°$. Ce sont les franges de la *fig.* 4.

Les anneaux sombres correspondent à $\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda} = 1$, ce qui donne

$$\delta \text{ ou } K\rho = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}.$$

Leur intensité est

$$I = 1 - \sin^2(\alpha + \varphi).$$

Pour $\varphi = -\alpha$ l'intensité est 1, et pour $\varphi = 90° - \alpha$ elle est nulle. Les anneaux ne sont donc absolument sombres que dans la direction perpendiculaire à la ligne neutre ; de là, leur intensité croît par degrés insensibles jusqu'à cette

ligne, où elle est 1. Dans le voisinage de la ligne neutre, leur intensité sera voisine de 1 ; par exemple, à 5 degrés, elle ne différera de l'unité que d'une quantité moindre qu'un centième, et que l'œil n'apprécie plus. La ligne blanche s'étalera donc sur un secteur d'environ 10 degrés.

2° *Tourmalines croisées.* — Si $\theta = 90°$, l'intensité est

$$I = \sin^2(\alpha + \varphi) \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

Les anneaux sombres correspondent à $\sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda} = 0$, d'où

$$\delta \text{ ou } K\rho = 2n \frac{\lambda}{2}.$$

Leur intensité est nulle sur toute leur étendue.

La ligne neutre est donnée par $\varphi = -\alpha$, et son intensité est nulle. Les anneaux sont donc traversés par une ligne noire qui tourne, avec la lame, en sens contraire du plan des axes, et qui, pour $\alpha = 0$ et $\alpha = 90°$, se confond avec la première ou la seconde tourmaline. Cette ligne noire, pour la même raison que précédemment, s'étale sur les bords du champ.

Pour $\alpha = 0$, on aurait les anneaux de la *fig.* 5.

3° *Tourmalines obliques.* — Dans ce cas, il faut recourir à l'équation générale. Elle donne deux lignes neutres, l'une correspondant à $\varphi = -\alpha$, et l'autre à $\varphi = 2\theta - \alpha$; ces lignes neutres sont grises et d'intensité $\cos^2\theta$. Supposons, par exemple, $\theta = 45°$; l'équation générale deviendra

$$I = \frac{1}{2}\left[1 + \sin^2(\alpha + \varphi) \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}\right],$$

et il y aura deux lignes neutres d'intensité $\frac{1}{2}$ correspondant :

La première à. . . . $\alpha + \varphi = 0$, d'où $\varphi = -\alpha$;
La seconde à. . . . . $2(\alpha + \varphi) = 180°$, d'où $\varphi = 90° - \alpha$.

Elles partageront le champ en quatre secteurs inégaux, dans lesquels il est facile de voir que les segments d'anneaux seront alternes.

Par exemple, pour préciser encore davantage, supposons $\alpha = 0$; alors l'équation devient

$$I = \frac{1}{2}\left(1 + \sin^2\varphi \sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right),$$

et les deux lignes neutres seront données par les valeurs $\varphi = 0$ et $\varphi = 90°$, c'est-à-dire qu'elles seront, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire au plan des axes. Elles diviseront le champ en quatre secteurs égaux de 90 degrés chacun.

Dans le premier, qui a pour bissectrice l'axe de la deuxième tourmaline, φ est compris entre 0 et 90 degrés ; son sinus est positif, les anneaux sombres correspondent à $\sin\pi\frac{\delta}{\lambda} = 0$, c'est-à-dire à δ ou $K\rho = 2n\frac{\lambda}{2}$; leur intensité est partout égale à $\frac{1}{2}$; ils sont donc peu apparents. Il en sera de même du troisième secteur, qui est opposé au premier par le sommet, et dans lequel φ varie de 180 à 270 degrés.

Dans le second secteur, qui n'est coupé par aucun des deux axes des tourmalines, φ varie de 90 à 180 degrés ; son sinus est négatif, et les anneaux sombres correspondent à $\sin^2\pi\frac{\delta}{\lambda} = 1$, c'est-à-dire δ ou $K\rho = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$. Les anneaux sont donc alternes avec les précédents ; leur intensité est $\frac{1}{2}$ sur la ligne neutre, mais elle va en diminuant quand on s'en éloigne, et elle devient nulle au milieu du secteur. Ils seront donc plus apparents que les premiers. La même chose aura lieu dans le secteur opposé.

Tous ces résultats de la théorie se vérifient avec la plus grande facilité sur le sucre perpendiculaire que nous avons pris pour exemple.

IV.

Essai d'une théorie des houppes.

Les lois de la polarisation, que nous venons d'appliquer à une lame transparente, se compliquent, dans les cristaux à houppes, des lois encore peu connues du dichroïsme.

Le dichroïsme a d'abord été observé dans la lumière naturelle. Certains cristaux avaient deux couleurs, suivant la direction dans laquelle on les regardait; on les a appelés *dichroïques*. Le fait est très-anciennement connu, témoin le nom de *dichroïte* donné primitivement par Haüy à la cordiérite.

Mais cette observation était grossière et ne pouvait conduire à rien. On a fait un grand progrès dans cette étude quand on a eu l'idée de regarder le cristal dichroïque avec un prisme biréfringent; on a vu alors que chaque face donnait deux images diversement colorées.

Suivant une Note de Biot, Arago semble avoir le premier aperçu des phénomènes de ce genre dans la baryte sulfatée ([1]). Mais c'est à Biot lui-même qu'on doit la découverte la plus intéressante du dichroïsme, celle des propriétés remarquables de la tourmaline ([2]) et de la pince à tourmalines.

La tourmaline parallèle à l'axe, quand elle est mince, transmet toutes les vibrations; mais, à mesure que son épaisseur augmente, la vibration ordinaire, ou perpendiculaire à l'axe, est de plus en plus absorbée, et, pour une épaisseur suffisante, la vibration extraordinaire, ou parallèle à l'axe, est seule transmise. Quand on est arrivé à cette épaisseur, la tourmaline regardée suivant l'axe est opaque; elle n'est transparente que si on la regarde par une face

---

([1]) *Journal de Physique*, t. XC, p. 41.

([2]) Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 5 décembre 1874; *Annales de Chimie*, t. XCIV, p. 191.

parallèle à l'axe, mais alors elle ne donne plus qu'une image au prisme biréfringent. Avec les tourmalines noires, l'absorption est complète sous des épaisseurs qui varient de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre; deux tourmalines croisées de cette épaisseur éteignent complétement la lumière; les tourmalines vertes et bleues exigent une épaisseur beaucoup plus grande. Mais il n'est pas nécessaire que le rayon ordinaire soit complétement éteint; il suffit qu'il soit un peu diminué, et deux tourmalines qui, étant croisées, laisseraient passer encore beaucoup de lumière donneraient cependant une pince très-suffisante pour observer les franges des cristaux.

Ces tourmalines, qui n'éteignent pas complétement le rayon ordinaire, donnent, au prisme biréfringent ou à la loupe dichroscopique, deux images qui diffèrent en général non-seulement par leur intensité, mais encore par leur couleur; la différence est au maximum quand la section principale de l'analyseur est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de la lame. La coloration des images tient à une certaine sélection dans l'absorption, les couleurs étant inégalement absorbées dans les deux rayons. Tous les cristaux dichroïques sont dans le même cas.

Biot a étendu ses recherches à d'autres cristaux que la tourmaline. Il a retrouvé le dichroïsme dans la topaze jaune du Brésil ([1]), puis dans l'épidote, l'émeraude, un mica de Wilna, la dichroïte, le corindon et l'idocrase ([2]). Les recherches de Brewster, qui sont de la même époque, ou un peu antérieures, sont plus étendues. Il sépare, dans ses tableaux, les cristaux à un axe des cristaux à deux axes, mais sans distinguer leurs caractères spécifiques au point de vue du dichroïsme; cette distinction a cependant son importance. Les cristaux à un axe, n'ayant que deux

---

([1]) *Bulletin de la Société philomathique* pour 1819, p. 109.
([2]) *Ibid.*, pour 1819, p. 132.

axes d'élasticité, ne peuvent avoir que deux vibrations principales et, par conséquent, ne peuvent donner que deux couleurs ; ils sont simplement *dichroïques*. Mais les cristaux à deux axes ont trois vibrations principales, et, s'ils absorbent inégalement la lumière, ils doivent offrir trois couleurs principales, c'est-à-dire qu'ils seront *trichroïques*. Comme ces couleurs peuvent en donner d'autres par leurs mélanges, Haidinger a proposé de les appeler *pléochroïques,* et de Senarmont leur a donné le nom de *polychroïques,* que nous avons adopté.

Une lame polychroïque donne toujours deux couleurs à la loupe dichroscopique, à cause des absorptions inégales qu'elle fait subir aux deux rayons qu'elle polarise. Les deux vibrations rectangulaires qu'elle transmet sont donc d'intensités différentes, comme dans la tourmaline ; aussi a-t-on proposé depuis longtemps de remplacer les tourmalines par des cristaux polychroïques, tels que la dichroïte (1), l'épidote, l'andalousite, etc. Je possède une pince dans laquelle les tourmalines sont remplacées par une épidote et une andalousite, toutes deux parallèles au plan des axes. La substitution n'est jamais avantageuse, parce que le rayon le plus absorbé n'est jamais complétement éteint et que le rayon transmis est toujours coloré. Au point de vue de l'extinction, nos deux lames se comportent comme des tourmalines trop minces ; mais de semblables tourmalines forment encore de très-bonnes pinces qui font très-bien voir les franges des cristaux, les anneaux de spath par exemple. Il en est de même de ma pince à andalousite et épidote ; cela suffit pour démontrer que les lames polychroïques opèrent la séparation des rayons comme les tourmalines. Il est vrai qu'ici les lames sont parallèles ; mais il est facile de s'assurer qu'elles peuvent être remplacées par des lames perpendiculaires donnant des houppes et que, par conséquent, l'absorption inégale des deux fais-

(1) Voir le Mémoire de Marx, *Ann de Pogg.*, t. VIII, p. 249 ; 1826.

ceaux produit dans les unes et les autres les mêmes effets, à savoir les effets de tourmalines trop minces, qui n'absorbent pas complétement l'un des rayons.

Pour connaître complétement les lois du dichroïsme, il faudrait aller plus loin, il faudrait déterminer les coefficients d'absorption des rayons élémentaires ; mais le défaut d'homogénéité des cristaux dichroïques ne permet pas de déterminer exactement leur action sur les divers rayons du spectre. J'ai essayé de m'en rendre compte en formant un double spectre au moyen d'un spectroscope à vision directe dont l'oculaire était remplacé par un prisme biréfringent ayant sa section principale parallèle à la fente. Plaçant derrière l'analyseur une lame donnant des houppes perpendiculaires à la section principale du prisme biréfringent, j'ai vu, avec l'*andalousite,* que le spectre ordinaire, celui dont les vibrations étaient parallèles aux houppes, était brillant et à peu près complet, tandis que le spectre extraordinaire était très-imparfait; le rouge y dominait, le vert et le jaune étaient faibles, la partie bleue manquait complétement.

Avec l'*épidote,* au contraire, c'est le spectre extraordinaire, celui dont les vibrations sont perpendiculaires aux houppes, qui est le plus intense ; mais il n'est plus complet : le vert y domine, le rouge est faible, les autres couleurs sont absentes. Quant au spectre ordinaire, celui qui est produit par les vibrations parallèles aux houppes, il est extrêmement faible, et le vert notamment y fait complétement défaut.

Nous bornant à ces deux cristaux, qui sont des types et qui, d'ailleurs, donnent les plus belles houppes, nous voyons que leurs lames, quand elles sont perpendiculaires à l'un des axes, se comportent comme des biaxes ordinaires qui seraient observés entre deux tourmalines imparfaites dont les axes, toujours parallèles entre eux, seraient :

Parallèles aux houppes dans l'andalousite ;

Perpendiculaires aux houppes dans l'épidote.

C'est donc un cas particulier des franges des biaxes perpendiculaires entre deux tourmalines parallèles, dans lequel il faut tenir compte du polychroïsme de nos cristaux. Nous n'avons qu'à reprendre à ce point de vue la théorie que nous avons rappelée dans le paragraphe précédent.

1° Considérons d'abord l'andalousite perpendiculaire à un axe.

Traçons sur la lame la direction des houppes et la direction perpendiculaire, qui représentera le plan des axes, et décomposons la lumière naturelle qui tombe sur la lame suivant ces deux directions. Nous obtiendrons ainsi deux vibrations polarisées à angle droit qui, d'abord égales, se différencieront de plus en plus en traversant le cristal et donneront à la sortie deux faisceaux différents, l'un provenant des vibrations parallèles aux houppes, que nous appellerons H, et l'autre provenant des vibrations parallèles au plan des axes et que nous appellerons A. Ici H est plus grand que A. La lumière A se compose de rouge, d'un peu de vert et de jaune; prenons-en autant sur H : nous aurons ainsi deux rayons de même couleur polarisés à angle droit. Ces deux rayons reconstitueront de la lumière naturelle 2 A qui sera répandue sur tout le champ, et il nous restera un faisceau coloré, polarisé, d'intensité H — A formé par les vibrations parallèles aux houppes. C'est donc comme si la lame d'andalousite de couleur 2 A avait été placée entre deux tourmalines parallèles aux houppes, et exposée à la lumière H — A. C'est le cas des tourmalines parallèles entre elles et perpendiculaires au plan des axes. Or, nous avons vu que dans ce cas les franges sont des anneaux à centre blanc, traversés par une houppe brillante perpendiculaire aux axes des tournalines et d'intensité H — A. Cette lumière H — A, s'ajoutant à la couleur 2 A du fond, donnera, pour la lumière de la ligne neutre, H + A, c'est-à-dire la couleur naturelle de l'andalousite, qui est un blanc très-peu teinté de jaune et de vert.

De chaque côté de la ligne neutre s'étalent deux secteurs qui devraient être traversés par des anneaux correspondant aux maxima et aux minima; mais ces maxima et ces minima seront, pour ainsi dire, étouffés par la lumière générale 2 A, qui est rouge, et l'on ne verra que deux secteurs rouges. Cependant, en y regardant de près, on verra poindre les traces des deux premiers anneaux, comme l'a très-bien remarqué l'artiste qui a dessiné la *fig.* 1.

Veut-on faire apparaître distinctement ces anneaux, il faut éteindre la lumière A, qui nous gêne. Il suffit pour cela de polariser la lumière à l'entrée avec une tourmaline perpendiculaire au plan des axes ou parallèle aux houppes. On voit alors, en effet, les anneaux représentés *fig.* 2.

Mais, si l'on mettait l'axe de la tourmaline perpendiculaire aux houpes, l'andalousite serait alors dans le même cas que si elle était entre deux tourmalines croisées, la vibration incidente étant uniquement suivant le plan des axes et la vibration émergente principalement suivant les houppes; on aurait alors les anneaux traversés par une bande noire de la *fig.* 3.

Si l'on observe l'andalousite entre deux tourmalines, c'est l'action de celles-ci qui l'emporte, et l'on a alors les franges connues des biaxes perpendiculaires, la *fig.* 4 avec les tourmalines parallèles et la *fig.* 5 avec les tourmalines croisées.

2° S'agit-il maintenant de l'épidote, il faut se rappeler que cette fois A est plus grand que H. Nous prendrons alors sur A une lumière égale à H, c'est-à-dire du rouge et un peu de bleu, de manière à faire le brun de l'image ordinaire, et nous trouverons sur tout le champ une couleur brune égale à 2H. La couleur A — H subira seule une transformation de ses vibrations dans le cristal, comme si la lame était placée entre deux tourmalines parallèles entre elles et au plan des axes. Dans ce cas, nous avons encore trouvé des anneaux avec une ligne neutre qui est parallèle

au plan des axes, et par conséquent toujours perpendiculaire aux houppes. Elle doit avoir pour couleur A — H, qui s'ajoute à la couleur 2H du fond pour former la couleur A + H, la teinte naturelle du cristal. Quant aux anneaux, ils sont bien mieux, cette fois, étouffés par la couleur brune 2H répandue sur tout le champ, et l'on n'en voit pas trace.

Si l'on veut les faire apparaître, il faut éteindre la lumière H avec une tourmaline parallèle au plan des axes, et l'on obtient la *fig.* 2.

Mais, si on la tournait pour que son axe fût parallèle aux houppes, les deux vibrations d'entrée et de sortie seraient rectangulaires, et l'on aurait les anneaux des tourmalines croisées (*fig.* 3).

Entre deux tourmalines, on obtient naturellement les *fig.* 4 et 5.

En résumé, il faut considérer les lames biaxes perpendiculaires qui donnent des houppes comme placées naturellement dans une mauvaise pince à tourmalines parallèles. La lumière qu'elles transmettent se compose de lumière naturelle 2 A ou 2 H et de lumière polarisée H — A ou A — H, qui vibre tantôt parallèlement aux houppes et tantôt perpendiculairement. Les houppes sont formées par des segments d'anneaux, qui ne sont pas apparents parce qu'ils sont noyés dans la lumière naturelle.

On voit que les houppes ne sont possibles que si la lumière polarisée H — A a une intensité notable ou si le dichroïsme est prononcé. Voilà pourquoi on ne les trouve pas dans tous les cristaux polychroïques, malgré l'aphorisme de Senarmont. L'addition d'une tourmaline au cristal aiderait puissamment dans ces recherches, car elle augmente d'une manière très-sensible l'éclat des houppes trop faibles.

La décomposition que nous avons fait subir aux vibrations étant particulière aux biaxes, si notre théorie est

exacte, les cristaux uniaxes ne peuvent pas donner de houppes, et en effet on n'en a jamais signalé dans cette classe de cristaux.

SUR LA PRÉPARATION DU COBALTOCYANURE DE POTASSIUM ET DE QUELQUES DÉRIVÉS;

Par M. DESCAMPS.

La connaissance de quelques cyanures doubles analogues au ferricyanure existait déjà depuis longtemps, et cela en raison de leur facile préparation; mais on ne connaissait pas les manganocyanures, les cobaltocyanures et les chromocyanures.

J'ai déjà, en 1868, étudié les manganocyanures dans une thèse pour le doctorat.

Aujourd'hui je présente la préparation du cobaltocyanure, sel très-altérable, et que le froid continu de la température m'a permis d'obtenir.

J'avais observé déjà que l'on obtient une solution rouge très-foncé lorsqu'on dissout un sel de cobalt dans un excès de cyanure de potassium en maintenant la liqueur à zéro.

Mais la conservation de ce sel et sa cristallisation m'avaient paru impossibles; même dans le vide, mes liqueurs se décoloraient, et j'obtenais le cobalticyanure, qui est jaune.

Voici comment j'opère en ce moment: 15 grammes de chlorure de cobalt sont dissous dans l'eau et la solution refroidie à zéro.

Je dissous, d'autre part, à la même température, du cyanure de potassium, et je l'ajoute lentement, non en excès, au sel de cobalt.

J'obtiens un précipité rouge foncé de cyanure cobalteux avec un léger excès de sel de cobalt, dont je me débarrasse par lavage sur filtre à l'eau froide.

Ce précipité est reçu dans un vase à précipité entouré de glace, et je verse lentement une dissolution froide de cyanure de potassium.

Il se dissout partiellement et bientôt se transforme en un corps vert très-foncé, qui est le cobaltocyanure de cobalt et de potassium.

Enfin le cyanure de potassium étant en léger excès, tout se dissout, et la liqueur est rouge avec un reflet verdâtre.

Ces liqueurs, additionnées d'alcool refroidi, abandonnent, au bout de vingt-quatre heures, des écailles violet-améthyste de cobaltocyanure de potassium.

On peut préparer directement et plus vite ce sel en mélangeant deux dissolutions froides de chlorure de cobalt et de cyanure de potassium en excès, contenant :

15 grammes de chlorure de cobalt,
28 grammes de cyanure de potassium.

On précipite par l'alcool et l'on abandonne ce produit à lui-même.

Les cristaux, lavés à l'alcool à 50 degrés, sont débarrassés du chlorure de potassium et du cyanure en excès.

Ce sel, lavé avec soin, peut être conservé dans l'alcool. Cependant il se modifie, perd en partie sa couleur et devient rouge en conservant toutefois sa forme cristalline. Il s'altère complétement par la dessiccation. Je n'ai donc pu jusqu'ici l'analyser.

Mais la facilité avec laquelle, par l'addition d'une grande quantité d'eau, il se transforme en cobalticyanure ne me laisse aucun doute sur sa formation.

Il se dissout, du reste, dans un peu d'eau et donne une liqueur d'un rouge très-vif et très-foncé.

Cette solution permet de tenter quelques réactions.

Avec l'acétate de plomb j'obtiens un sel jaune-orange et un peu rougeâtre.

Ce précipité peut se laver et se sécher sans s'altérer sensiblement ; je compte pouvoir m'en servir pour faire l'analyse de ce sel.

Avec le chlorure de cobalt on obtient le précipité vert indiqué plus haut, c'est-à-dire le cobaltocyanure de cobalt et de potassium.

Car ce sel, dissous dans une faible quantité de cyanure de potassium, reproduit le cobaltocyanure.

Ce sel est d'un vert très-foncé en couleur, et cependant mes sels ne contiennent pas trace de nickel.

On s'explique donc très-bien sa formation passagère par l'action du cyanure de potassium sur le cyanure cobalteux.

Le cobaltocyanure donne avec les sels de baryte et de strontiane des précipités jaune pâle.

Avec le perchlorure de fer on obtient un précipité violet très-foncé, mais qui paraît s'altérer et devient ocreux à la surface.

J'ai traité le cobaltocyanure de plomb par l'hydrogène sulfuré. On obtient une solution jaune rougeâtre d'acide cobaltocyanhydrique, mais qui, même à l'évaporation sur l'acide sulfurique, se décolore du jour au lendemain.

L'instabilité de presque tous ces sels m'empêche, pour le moment, de compléter ce travail par les analyses de ces divers corps.

Le cobaltocyanure de potassium, conservé à zéro dans le vide sur l'acide sulfurique pour le dessécher, s'est parfaitement conservé depuis ma publication, et j'espère pouvoir l'analyser.

		TUBE
1		139
2		129
3		139
4		129
5		129
6		129

D.J.Pound, sc

FAC-SIMILE DES PHOTOGRAPHIES.

1 129

2 129

3 129

4 129

5 129

6 18

D. J. Pound, sc.

FAC-SIMILE DES PHOTOGRAPHIES.

1 130

2 130

130

130

139

6 139

D.J.Pound.sc.

FAC-SIMILE DES PHOTOGRAPHIES.

TUBE

1 139

2 139

3 139

4 139

5 139

6 139

D.J.Pound.sc

FAC-SIMILE DES PHOTOGRAPHIES.

ESSAI SUR L'EFFET THERMIQUE DES PAROIS D'UNE ENCEINTE SUR LES GAZ QU'ELLE RENFERME;

Par M. A. WITZ.

INTRODUCTION.

L'étude de l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme présente un double intérêt, théorique et pratique.

L'importance de la question me fut révélée d'abord dans ses applications : ingénieur d'une maison qui avait acquis une juste renommée pour la construction des machines à vapeur, j'eus à étudier les effets des enveloppes de vapeur dont on entoure les cylindres : or l'économie considérable procurée par ces enveloppes dans les machines qui en sont pourvues n'est due qu'à une action des parois.

Mais cette action est complexe, elle est fonction des propriétés physiques des gaz et de l'enceinte; envisagée à ce point de vue purement théorique, cette étude paraît sortir de la compétence de l'ingénieur, mais elle est du plus haut intérêt pour le physicien.

Cet essai, entrepris à ce double point de vue, comprendra donc deux Parties :

1° Une étude théorique et expérimentale de l'effet des parois sur les gaz;

2° L'exposé de quelques opinions sur le rôle des parois dans les moteurs thermiques, et leur discussion à l'aide des théories établies précédemment.

HISTORIQUE.

Malgré de longues recherches dans les Revues scientifiques françaises, allemandes et anglaises, je n'ai pu

découvrir aucune étude spéciale de l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme : les lois de cette action n'ont point encore été formulées.

Elle est néanmoins utilisée depuis longtemps dans les machines thermiques; mais, si le génie de quelques hommes pratiques a su en tirer parti, aveuglément il est vrai, on serait tenté de croire que la science des physiciens a dédaigné d'en déterminer les lois. Il paraîtrait dès lors qu'il n'y a point ici d'historique à faire de la question.

Mais l'action des parois dépend d'éléments très-divers, et son étude est tributaire de tous les travaux qui ont eu les faits de la chaleur pour objet. Toute théorie qu'on en voudra faire aura pour base les lois du rayonnement, de la conductibilité et de l'absorption de la chaleur : ces lois et les données numériques qui y sont relatives me serviront de point de départ.

Je crois donc nécessaire d'indiquer, dès le début, les sources auxquelles j'ai puisé : ce sera l'occasion d'une énumération rapide des travaux qui ont fixé la Science.

Gay-Lussac et Welter, déterminant, au commencement de ce siècle, le rapport des chaleurs spécifiques des gaz, faisaient détendre ces gaz dans des ballons de verre : un thermomètre, suspendu dans cette enceinte, leur permettait de suivre, à travers la paroi, les variations de température du gaz.

Vers la même époque, Clément et Desormes préparaient un Mémoire sur la chaleur des gaz, qui fut présenté à l'Institut en 1812. Pour déterminer l'élévation de température résultant de la compression d'un gaz, ils imaginèrent une expérience célèbre, qui est relatée avec détails au *Journal de Physique* de DE LA MÉTHERIE, novembre 1819; or, dans cette expérience, les deux savants opérateurs utilisaient et observaient l'action des parois d'une enceinte

sur les gaz qui y sont renfermés. Ils ne s'en occupèrent qu'accessoirement; mais ce travail est peut-être celui qui m'a le plus servi, quoiqu'il n'eût du reste aucun rapport direct avec la question que je me suis proposé de traiter.

Dulong et Petit, dans un travail mémorable, publié aux *Annales de Chimie et de Physique* en février-mars 1817 et couronné par l'Académie des Sciences en 1818, formulèrent les lois du refroidissement dans le vide et dans les gaz. « Obligés par la nature du problème d'avoir recours aux liquides », le thermomètre à mercure leur parut le plus approprié au but qu'ils poursuivaient : ce but était la recherche des lois de la communication de la chaleur qu'il convenait de substituer à la loi de Newton.

Ils déterminèrent les pouvoirs refroidissants de l'air et des gaz dans les conditions les plus diverses et parvinrent à une solution complète de cette question, qui était restée jusque-là enveloppée de difficultés insurmontables.

Suivant l'expression de Pouillet, leur travail est « un modèle d'exactitude et d'invention, que les jeunes physiciens ne peuvent étudier avec trop de soin »; je me suis efforcé de l'imiter dans ces recherches, qui sont corrélatives, mais inverses des leurs. Dans leurs expériences, le gaz était l'agent, et le thermomètre, l'objet de la modification thermique : pour connaître l'effet sur les gaz, il faut, au contraire, prendre le gaz pour objet et mesurer ses variations de température; on ne s'occupait pas alors de cette question, soit qu'elle parût trop complexe, soit qu'on n'en aperçût pas l'utilité pratique.

M. de Pambour paraît cependant avoir acquis par l'expérience quelques données sur l'action des parois sur les vapeurs. Je lis, en effet, dans sa *Théorie de la machine à vapeur*, 1re édition, 1839, p. 109 : « Dans les calculs relatifs aux machines, on suppose que la vapeur conserve

invariablement sa température de formation : cependant, comme on sait que les fluides élastiques ne se dilatent jamais sans éprouver un refroidissement, il est clair que la supposition dont il s'agit ne pourrait se réaliser, qu'autant que la vapeur aurait le temps de recouvrer sur les corps avec lesquels elle est en contact, supposés suffisamment échauffés, la quantité de calorique nécessaire pour ramener sa température, après sa dilatation, au même point où elle était auparavant. Or la rapidité du mouvement de la vapeur dans le cylindre et les conduites ne permet pas d'admettre une semblable hypothèse. » Et il cite à l'appui de cette opinion « plusieurs centaines d'expériences », qu'il paraît avoir faites au moyen de thermomètres plongés dans la vapeur de la chaudière, des conduites et du cylindre.

Pour traiter ces questions d'une manière rationnelle, il fallait établir d'abord avec précision les lois du rayonnement de la chaleur : or ce travail s'accomplissait à cette époque même.

Dès 1831, Melloni et Nobili appliquaient à cette étude leur thermo-multiplicateur (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII), et chaque année Melloni publiait un nouveau Mémoire. Mais les gaz ne rentraient pas dans le cadre de ses expériences : aussi lit-on encore avec le plus vif intérêt un long Mémoire que Pouillet insérait aux *Comptes rendus*, en 1838, sur la chaleur solaire et les pouvoirs rayonnant et absorbant de l'atmosphère. Je n'ai point à résumer ce travail, mais je crois devoir citer quelques résultats qui intéressent plus spécialement cette thèse. Il constate que l'atmosphère absorbe au moins les $\frac{21}{100}$ de la chaleur solaire incidente, suivant la verticale : par des considérations théoriques, il établit que le coefficient m de la formule de Dulong et Petit est en raison directe de la surface du corps et de son pouvoir rayonnant,

et en raison inverse de la masse du corps et de sa capacité pour la chaleur; il étudie enfin les conditions d'équilibre d'un globe, protégé par une enveloppe diathermane, et suspendu avec son enveloppe au milieu d'une enceinte sphérique.

Dans ce Mémoire, les résultats de Dulong et Petit sont admis sans réserve : cependant MM. de la Provostaye et Desains, ayant été amenés à douter de quelques-unes de leurs conclusions, reprirent ce travail en 1844, en y appliquant des corrections d'une rigueur parfaite, et dès 1846 ils publièrent un remarquable Mémoire sur le rayonnement de la chaleur, qu'on peut lire dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI. Suivant de près la marche tracée par leurs devanciers, ils vérifièrent l'exactitude de la formule générale

$$v = ma^{\theta}(a^{t} - 1) + nt^{1,233}p^{c},$$

mais indiquèrent les modifications qu'elle doit subir quand on fait varier les dimensions de l'enceinte, l'état de la surface ou la pression du gaz, et donnèrent pour la première fois les lois du réchauffement. En même temps ces savants et habiles physiciens, que j'ai tant de raisons d'appeler mes maîtres, révisaient le travail de Melloni dans une série de Communications à l'Académie des Sciences, et de Mémoires insérés aux tomes XXII et XXX des *Annales de Chimie et de Physique*, années 1848 et 1850.

Péclet reprit à son tour l'étude de l'émission de la chaleur, mais en écartant les questions purement spéculatives qui ne se rencontrent point dans la pratique; il établit, à l'usage des ingénieurs, des formules simples qui permettent de déterminer les quantités de chaleur émises par une surface. Plus tard, il aborda l'étude de la transmission de la chaleur dans l'air qui parcourt un tuyau dont les surfaces sont maintenues à une température constante; mais,

reconnaissant les difficultés insurmontables de ce problème, il se contenta de poser quelques principes généraux. Tous ces travaux sont exposés, avec cette lucidité qui caractérise le talent de Péclet, dans son *Traité de la chaleur considérée dans ses applications*.

C'est encore à lui que sont dues les premières recherches sur la conductibilité des gaz. Sans prétendre à une rigueur que ses expériences ne comportaient pas, il a réussi à établir d'une manière suffisamment concluante que les gaz ont une conductibilité propre.

M. Magnus a confirmé ces résultats par des expériences plus précises, consignées aux *Annales de Poggendorff*, t. CXII, p. 497, 1861.

La question a été reprise dans ces derniers temps par de nombreux savants : MM. Plank, Stefan, Buff, Kundt et Puluj ont soumis les conclusions de Magnus au contrôle d'une expérience sévère, en variant les procédés et en les perfectionnant; les résultats auxquels ils ont été conduits ne confirment pas toujours les vues du savant de Berlin, et ils ne sont point assez concordants entre eux pour qu'on soit autorisé à croire la question entièrement élucidée. Il en ressort toutefois ce fait, que la conductibilité des gaz est extrêmement faible, même pour l'hydrogène.

Le pouvoir absorbant d'un gaz et la mobilité de ses molécules ont une action beaucoup plus marquée sur ses variations de température. La mobilité des molécules ne peut être l'objet d'expériences directes, elle n'est même susceptible d'aucune mesure; mais on peut admettre qu'elle varie en raison inverse de la densité, peut-être en raison inverse de sa racine carrée, comme la diffusibilité, d'après Graham (*Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1866).

La détermination des pouvoirs absorbants n'est pas

moins délicate : M. Tyndall a néanmoins réussi à surmonter les difficultés du problème, en inventant une méthode qui est d'une sensibilité extrême. On admettait généralement avant lui que les gaz ne donnent pas de traces sensibles d'absorption, quand on les considère sous de faibles épaisseurs : aussi bien les physiciens avaient-ils renoncé à mesurer la vitesse de la lumière sur un parcours de quelques mètres. Non moins habile que Foucault, M. Tyndall a réussi à mettre en évidence et à mesurer l'absorption par les gaz, en opérant avec un tube de $1^{m}, 200$ de long. On trouve à ce sujet des indications précieuses dans une leçon du 15 mai 1865, sur la radiation, et dans son Traité de *La Chaleur, mode de mouvement,* traduction de M. l'abbé Moigno, 2[e] édition, p. 290.

En 1873, M. Donald Mac Farlane déterminait pour la première fois la conductibilité extérieure des corps, en mesures absolues : reprenant la disposition de Dulong et Petit, il en modifiait la forme, en mesurant les températures au moyen d'une aiguille thermo-électrique, dont l'une des soudures était fixée au centre du corps soumis au refroidissement, tandis que l'autre était appliquée contre la surface de l'enceinte. Ce travail est inséré dans les *Proceedings of the Royal Society,* t. XX, p. 90.

Enfin le numéro de décembre dernier du *Philosophical Magazine* nous apportait un travail entièrement neuf de M. Johnstone Stoney, sur la pénétration de la chaleur à travers les gaz (*On the penetration of heat across layers of gaz*); la théorie nouvelle de ce savant physicien permettrait d'expliquer jusqu'à un certain point les anomalies que MM. de la Provostaye et Desains ont signalées dans le pouvoir refroidissant des gaz raréfiés, renfermés dans des enceintes étroites.

Tels sont les travaux qui ont eu pour objet la transmission de la chaleur à travers les gaz. Pour être absolu-

ment complet, cet exposé historique devrait embrasser certaines études théoriques qui sortent du domaine de la Physique pure, pour rentrer plutôt dans la Théorie mécanique de la chaleur ou dans la Physique industrielle : je me réserve de les signaler dans la seconde Partie de ce travail.

S'il ressort de cette énumération trop rapide que l'effet thermique des parois n'a encore été l'objet d'aucune étude spéciale, ainsi que je voulais le démontrer, je dois reconnaître cependant que la question a été admirablement préparée par les savants que j'ai cités; j'aurai de continuels emprunts à faire à leurs travaux dans le cours de cette étude.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE L'EFFET THERMIQUE DES PAROIS.

I. — Considérations théoriques.

A l'exemple de Dulong et Petit, je décomposerai le problème, pour en simplifier la solution.

Il y a deux termes à considérer dans l'effet thermique d'une paroi, deux facteurs dans le produit que l'expérience nous révèle : l'*action de la paroi*, qui fournit ou retire le calorique, l'*effet sur le gaz*, qui reçoit ou cède de la chaleur.

La variation de température du gaz doit donc dépendre :

1° Pour ce qui est de la paroi : de l'excès de température de la paroi sur le gaz, de sa température absolue, de son pouvoir émissif, de sa conductibilité, puisque la surface de la paroi doit réparer à tout moment ses pertes;

enfin du rapport de la surface agissante au volume du gaz renfermé dans l'enceinte, ce qui implique une influence de forme et de dimensions de l'enceinte;

2° Pour ce qui est du gaz : de sa densité, de sa capacité calorifique, de sa pression, de son pouvoir absorbant, de sa conductibilité, de sa mobilité, puisque les courants intérieurs qui se développent au sein de la masse contribuent puissamment à sa variation de température.

Appelons

τ la température de la paroi;
ε l'excès de température de la paroi sur le gaz;
E le pouvoir émissif de la paroi;
K sa conductibilité;
$\frac{S}{V}$ le rapport de la surface de la paroi au volume de l'enceinte;
t la température du gaz;
D, C sa densité et sa capacité calorifique;
P sa pression;
A son pouvoir absorbant;
M sa mobilité;
K′ sa conductibilité.

En réunissant toutes ces influences en une seule expression, composée de deux facteurs, la variation de température du gaz sera donnée par une fonction de la forme

$$\varphi\left(\tau, \varepsilon, E, K, \frac{S}{V}\right), \quad f(t, D, C, P, A, M, K').$$

Cette fonction passera par des valeurs différentes pour une même valeur des variables, suivant que la paroi ou le gaz sera à la température la plus élevée, c'est-à-dire suivant qu'il y aura réchauffement ou refroidissement du gaz; mais bornons-nous à considérer pour le moment le cas du réchauffement du gaz, et appelons v la vitesse

de réchauffement du gaz, c'est-à-dire le nombre de degrés centigrades dont sa température s'élève par seconde :

$$v = \varphi\left(\tau, \varepsilon, \mathrm{E}, \mathrm{K}, \frac{\mathrm{S}}{\mathrm{V}}\right), \quad f(t, \mathrm{D}, \mathrm{C}, \mathrm{P}, \mathrm{A}, \mathrm{M}, \mathrm{K}').$$

Pour déterminer les deux fonctions φ et f, il n'y a qu'une seule marche à suivre, celle de Dulong et Petit : il faut étudier successivement l'influence de chacune des variables, en laissant toutes les autres constantes.

Mais l'application de cette méthode présente des difficultés plus grandes dans l'étude du réchauffement d'un gaz. Le gaz est, dans le cas présent, ce qu'était le liquide dans l'expérience de Dulong et Petit : or le mercure contenu dans le réservoir du thermomètre restait identique à lui-même dans le cours des expériences ; de zéro à 200 degrés, sa densité, sa capacité calorifique, son état moléculaire ne changeaient pas notablement. Un gaz, au contraire, sera complétement modifié dans sa manière d'être pour une variation de 200 degrés : l'acide sulfureux, par exemple, sera à — 8° une vapeur saturée, et à 200 degrés un gaz voisin de l'état parfait, dont les propriétés sont fort différentes. Dans l'un ou l'autre cas, les lois pourront être modifiées complétement, et cette modification entraînera des variations considérables de la fonction f, dont elle atteindra tous les facteurs.

Le nombre des expériences à tenter devient dès lors bien plus considérable qu'il ne paraissait d'abord, et les difficultés de la méthode s'accroissent : elle ne restera pratique que si nous parvenons à évaluer *a priori* l'action de quelques variables.

Et d'abord l'influence de la densité du gaz et de sa capacité calorifique est facile à déterminer : toutes choses égales d'ailleurs, les gaz se réchaufferont sous l'action d'une même paroi avec des vitesses d'autant moindres, que leurs densités et leurs chaleurs spécifiques seront plus

grandes; donc les vitesses sont inversement proportionnelles au produit D.C.

Certaines données, obtenues par Dulong et Petit, confirmées par MM. de la Provostaye et Desains, peuvent aussi simplifier nos recherches, en nous permettant de prévoir les résultats de l'expérience. Nous savons, en effet, que :

1° La nature de la surface d'un corps influe sur la quantité de chaleur émise par rayonnement, sans modifier les lois du phénomène; mais la chaleur émise par contact en est absolument indépendante ;

2° La température absolue de la surface a une influence considérable sur le rayonnement, mais ne modifie pas la transmission par contact;

3° La quantité de chaleur émise par rayonnement est sensiblement indépendante de la grandeur des enceintes, mais la loi du refroidissement par l'air se complique et change;

4° Lorsque la surface du corps devient métallique, la grandeur absolue de l'action refroidissante de l'air paraît légèrement accrue.

De ces quatre principes il ressort à l'évidence que si l'effet thermique de la paroi est dû à une action de contact avec le gaz, et non pas au rayonnement, cet effet sera indépendant du pouvoir émissif de la surface, de la température de la paroi et du pouvoir absorbant du gaz; il dépendra de la conductibilité de la paroi, de la forme de l'enceinte et de la mobilité du gaz. L'influence de t, température du gaz, serait aussi éliminée, à condition toutefois de restreindre les expériences entre des limites assez resserrées pour que la nature du gaz ne change pas sensiblement, je veux dire, à condition de se tenir à une assez grande distance du point de liquéfaction du gaz.

La fonction en serait considérablement simplifiée. Il devient donc pour nous du plus haut intérêt de résoudre

tout d'abord la question suivante : quelle est l'action prédominante dans l'effet de la paroi, l'action de rayonnement ou de contact? L'action de rayonnement peut-elle même devenir sensible? Dans quelles conditions?

Revoyons tout d'abord les expériences de Dulong et Petit, et déterminons quel est le rapport des vitesses de refroidissement du thermomètre dans le vide ou au contact de l'air. Les valeurs numériques des coefficients m et n sont données dans le Mémoire original [1]; nous n'avons donc qu'à les substituer dans la formule

$$v = ma^{0}(a^{t} - 1) + nt^{1,233}p^{c}.$$

Pour un thermomètre argenté, plongé dans une enceinte pleine d'air, à une température de 20 degrés, nous trouvons (l'excès étant de 1 degré)

$$\begin{aligned} v &= 0,357.1,0077^{20}(1,0077 - 1) + 0,00919.0,76^{0,45} \\ &= 0,0032032 + 0,0081224. \end{aligned}$$

La vitesse due au rayonnement est donc trois fois moindre que celle qui est due au contact de l'air.

Dans l'acide carbonique, nous aurions

$$\begin{aligned} v &= 0,357.1,0077^{20}(1,0077 - 1) + 0,00887.0,76^{0,517} \\ &= 0,0032032 + 0,0089806. \end{aligned}$$

La différence est plus grande encore que pour l'air.

MM. de la Provostaye et Desains ont observé d'autre part [2] que, pour un thermomètre argenté, la partie de la vitesse de refroidissement due à l'air est environ quintuple de celle qui est due au rayonnement. Ce résultat est un peu différent du précédent, mais les conditions des expériences ne sont point absolument les mêmes : quoi qu'il en

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 256 et 354.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, 1844, p. 129 (*Note sur le rayonnement de la chaleur*).

soit, elles sont suffisamment concordantes pour me permettre de conclure que l'action de contact de l'air est au moins trois fois plus intense que l'action de rayonnement de la paroi.

Mais ce calorique, émis par rayonnement, traverse un gaz diathermane, qui n'absorbe, d'après M. Tyndall, que $\frac{1}{300}$ de la chaleur obscure, sur une longueur de $1^{m},200$; quelle peut être dès lors la quantité de chaleur absorbée par le gaz dans une enceinte de petites dimensions relatives? Le calorique émis par un élément quelconque de la paroi atteindra, presque intégralement, le point diamétralement opposé; ce second élément absorbera d'autant plus de chaleur que l'autre en émettra, et l'effet du rayonnement sera restitué à la paroi.

En résumé, le gaz ne bénéficie du rayonnement de la paroi que dans une proportion très-minime, et nous sommes autorisés à prédire que, dans une enceinte de faible diamètre, l'effet de la paroi sur un gaz voisin de l'état parfait n'est pas affecté d'une manière sensible par les variations absolues de température de la paroi et du gaz, par les variations de pouvoir émissif de la paroi et de pouvoir absorbant du gaz.

Si nous ajoutons que l'influence de la conductibilité doit être insensible dans les conditions de ces expériences, puisqu'il est impossible de l'apprécier dans des expériences délicates qui n'ont d'autre but que cette observation, nous sommes conduits à une forme très-simple de la fonction qui représente les modifications de ν,

$$\nu = \frac{1}{DC}\varphi\left(\varepsilon, K, \frac{S}{V}\right), \quad f(P, M).$$

Ces considérations théoriques ont besoin d'être confirmées par l'expérience pour être admises sans réserve; mais elles ont pour résultat de nous guider dans la série des expériences à entreprendre. Nous étudierons d'abord l'effet

des parois, dans une enceinte de faible diamètre, sur l'air à la pression atmosphérique, et nous déterminerons la formule qui représente la vitesse de réchauffement dans ce cas particulier.

II. — Principe de la méthode.

Le problème à résoudre était le suivant : mesurer les températures successives que prend un gaz soumis à l'action d'une paroi, et les rapporter au temps.

MM. Favre et Silbermann avaient éprouvé les difficultés qu'offre la mesure des températures d'un gaz, alors qu'ils étudiaient, en 1852 (¹), les modifications qui accompagnent la détente ou la compression des gaz. Ils opéraient cette détente dans un cylindre de verre fermé par un piston, et ils observaient les températures en suivant, à travers la paroi diaphane, les oscillations d'un thermomètre de Bréguet, placé au centre de l'appareil. Ce procédé est peu exact : quelle que soit la sensibilité de ce thermomètre métallique, il ne se met pas instantanément en équilibre de température avec le gaz ambiant, partant il est impropre à mesurer des variations rapides.

Vers la même époque, MM. Joule et William Thomson (²) déterminaient les changements de température qui se produisent dans l'écoulement de l'air par un orifice étroit : l'air s'échappait par un tube de caoutchouc, dans lequel était engagé un thermomètre. Cette méthode est encore sujette à critique, car elle peut être entachée de graves erreurs ; qu'on se rappelle, en effet, que Delaroche et Bérard ayant plongé un thermomètre dans un tube de verre, traversé par un courant de gaz, dont la température était

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX (*Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires*).

(²) *Philosophical Magazine*, t. IV, p. 1481 ; 1852 (*On the thermal effects of air rushing trough small apertures*).

de 95°,6, ne lisaient que 92°,6 à ce thermomètre [1]; la résistance opposée au jet produisait d'autre part une diminution de force vive qui se traduisait par une augmentation de température équivalente.

Pour obvier à ces inconvénients, je songeai à employer une pile thermo-électrique de très-faible masse; mais le rayonnement direct de la paroi sur la pile eût encore altéré singulièrement les résultats. Un galvanomètre ne convient pas d'ailleurs à la mesure de températures variables : pour observer des températures stationnaires, on est déjà forcé de noter les écarts de l'aiguille dans sa première impulsion, toujours différente de la déviation permanente; comment interpréter les oscillations rapides de l'aiguille, dans le cas d'une température qui varie de plusieurs degrés à la seconde, selon une loi inconnue?

Une seule méthode me semble échapper à toute critique : c'est de faire mesurer la température du gaz par lui-même, en notant ses variations de pression. Le gaz qui subit l'action thermique de la paroi constitue dès lors un thermomètre à gaz dont l'enceinte est le réservoir : la même idée avait conduit Dulong et Petit à soumettre au refroidissement le liquide d'un thermomètre. La température finale t du gaz étant connue, les températures et les pressions sont liées par la relation

$$\frac{\mathrm{P}'}{1+\alpha x}=\frac{\mathrm{P}}{1+\alpha t},$$

dans laquelle x est la température inconnue; le volume est supposé constant. On en déduit

$$1+\alpha x=\frac{\mathrm{P}'}{\mathrm{P}}(1+\alpha t);$$

[1] Ce fait est cité par M. Jamin, *Cours de Physique de l'École Polytechnique,* t. II, p. 377.

d'où

$$x = \frac{\frac{P'}{P}(1+\alpha t) - 1}{\alpha}.$$

Chaque observation entraîne, il est vrai, un calcul assez laborieux, mais le résultat est indiscutable.

Ce premier point heureusement résolu, j'eus à rechercher les moyens d'introduire dans l'enceinte proposée un gaz qui fût, après son entrée, à une température moins élevée que les parois de cette enceinte. L'effet de ces parois eût été d'amener le gaz à sa température propre en un temps déterminé, que je me proposais de mesurer pour en déduire la vitesse de réchauffement.

Je ne décrirai pas mes premières tentatives : mon étonnement fut grand de constater qu'il était impossible d'introduire un gaz dans une enceinte, sans qu'instantanément le gaz ne prît la température de cette enceinte, au seul contact du tuyau d'amenée et du robinet d'introduction, et cela quelle que fût la différence initiale des températures.

Ce fait est extrêmement curieux et il témoigne assurément de l'intensité de l'effet thermique d'une paroi sur un gaz en mouvement. L'expérience est intéressante, et elle peut être répétée : l'enceinte, dont je voulais étudier l'action, étant chauffée à 100 degrés, j'y faisais le vide à quelques centimètres, puis j'y introduisais de l'air, puisé dans l'atmosphère, mais desséché et amené à zéro par son passage à travers un serpentin plongé dans la glace fondante. Non-seulement l'air passait instantanément à 100 degrés, mais j'observais encore au manomètre une variation de pression qui prouvait à l'évidence que, par le fait de la compression de l'air resté dans l'enceinte et la perte de force vive de l'air qui y avait pénétré, la température s'était élevée au delà de 100 degrés.

La question se présentait donc pleine de difficultés. Il

fallait absolument trouver un moyen de refroidir ou de réchauffer le gaz après son introduction dans le récipient. M. Narr [1] avait employé, à cet effet, un courant électrique très-intense qu'il lançait dans une spirale de platine enroulée en hélice autour d'un thermomètre dont il voulait observer le refroidissement, à l'exemple de Dulong et Petit : ce procédé très-ingénieux était inapplicable aux études de réchauffement, et inefficace dans les gaz.

Une seule méthode convient au cas présent, et je m'y suis arrêté : c'est de faire détendre le gaz dans l'enceinte même, si on veut le refroidir ; c'est de le comprimer, si on veut le réchauffer.

Par la détente ou la compression, on abaisse ou l'on élève à volonté la température d'un gaz, à $\pm 80°$ et au delà, ainsi qu'on le démontre aisément en appliquant les formules de Laplace et de Poisson, relatives aux variations de température qui accompagnent les phénomènes de compression et de détente.

Ces formules s'établissent d'une manière fort simple en Théorie mécanique de la chaleur, en partant de la relation

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k,$$

qui remplace la loi de Mariotte quand un gaz varie de volume et de pression, sans absorber ni dégager de chaleur ; k est le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant.

On a

$$p_1^{\frac{1}{k}} v_1 = p_2^{\frac{1}{k}} v_2;$$

d'autre part,

$$\frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1 + \alpha t_2}.$$

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLVIII, p. 123 ; 1871 (*Ueber die Erkaltung und Wärmeleitung in Gazen*).

D'où, en divisant membre à membre les deux égalités,

$$p_1^{\frac{1}{k}-1}(1+\alpha t_1) = p_2^{\frac{1}{k}-1}(1+\alpha t_2)$$

et

$$\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}-1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Cette formule permet de calculer t_2 en fonction de t_1, p_1 et p_2. Le tableau suivant présente quelques valeurs calculées de t_2 :

p_1.	t_1.	p_2.	t_2.
atm.	o	atm.	o
4....	0	1....	90,6
3....	»	»....	74,7
2....	»	»....	49,9
1,5..	»	»....	30,4

Les valeurs de t_2 sont un peu trop fortes, car les calculs précédents ne tiennent pas compte de l'effet des parois, dont je me propose de déterminer les lois; mais ils fournissent la preuve que je leur demandais, à savoir qu'on peut obtenir sans peine un abaissement d'au moins 80 degrés, en détendant de l'air de 4 atmosphères à la pression extérieure.

La méthode est acquise dès lors : c'est par une dépense d'énergie que le gaz change soudain de température dans l'enceinte même; il subit aussitôt l'influence de la paroi, se réchauffe, et c'est lui-même, sans aucun intermédiaire, qui mesure cet effet.

Il restait à rapporter ces variations de température aux temps.

Dulong et Petit observaient à l'aide d'une montre à secondes les températures marquées par leur thermomètre, après des intervalles de temps égaux entre eux. Mais ces variations de température étaient relativement lentes : la plus grande vitesse qu'ils aient notée était de 24°,42 par

minute, et c'était par exception, car le plus souvent la vitesse ne dépassait pas 12 degrés. Cette vitesse de 24°,42 représente environ 0°,4 par seconde.

MM. de la Provostaye et Desains employaient un thermomètre à tige très-fine, pour laquelle chaque degré correspondait à 6 divisions et occupait une longueur de $4\frac{1}{2}$ millimètres : cet instrument leur permettait de noter des températures très-rapprochées, et de prendre la seconde pour unité de temps. Or, la plus grande vitesse qu'ils aient observée était de 0°,22 : elle répond à un excès de 121 degrés. Les vitesses moyennes observées étaient de 0°,1 par seconde.

Mais un gaz s'échauffe avec une vitesse beaucoup plus considérable : en effet, j'ai observé des vitesses de 12 degrés à la seconde, et les moindres vitesses inscrites aux tableaux annexés à cette thèse dépassent 0°,7 ; la vitesse moyenne est de 3 à 4 degrés.

La lecture directe de telles variations est impossible ; il fallait donc recourir absolument à une méthode d'enregistrement automatique, pour connaître exactement les variations de pression qui se produisaient au manomètre.

J'y introduisis dans ce but deux fils de platine, de longueur telle que le mercure ne les touchât tous deux que durant un intervalle assez court, correspondant à une variation de pression constante, facile à mesurer préalablement. Ces fils étant introduits dans le circuit d'une pile, le courant était fermé pendant que le mercure s'élevait ou s'abaissait d'une quantité connue : en recevant ce courant dans le récepteur d'un télégraphe de Morse, pourvu d'un mouvement d'horlogerie suffisamment régulier, contrôlé par un pendule, on pouvait inscrire le temps avec une exactitude rigoureuse, et noter les plus courts intervalles au $\frac{1}{10}$ de seconde.

Cette disposition ne permettait que de déterminer le temps employé par le gaz pour passer d'une pression à une

autre, je veux dire d'une température τ_1 à une température τ_2. Pour chaque observation, il fallait donc répéter la compression et la détente du gaz. La méthode paraît défectueuse de ce chef, mais nous verrons plus loin que, par suite du mouvement imprimé aux molécules gazeuses par une détente brusque, cette manière d'opérer était seule correcte et rigoureuse.

III. — Description des appareils.

La méthode que je viens d'indiquer nécessitait les appareils suivants :

1° Une enceinte, munie d'un robinet de détente;

2° Un manomètre à mercure, pourvu du système de fils précédemment décrit;

3° Un récepteur Morse et une pile;

4° Une pompe de compression et une machine pneumatique.

L'enceinte était la pièce principale : elle devait être assez résistante pour supporter les pressions les plus élevées, assez étanche pour les tenir sans déperdition; de plus, l'étude de l'effet thermique devant être poursuivie à toutes températures, il fallait aussi bien pouvoir la chauffer à 150 degrés et la maintenir à 50 degrés, ou à zéro ; enfin, pour étudier l'influence des dimensions de la forme, de la conductibilité des parois, il fallait pouvoir atteindre sans peine la surface intérieure, et pouvoir la modifier à volonté.

Aucun appareil n'a réalisé, à ma connaissance, tous ces *desiderata;* Dulong et Petit abordaient à grand'peine l'intérieur de leur ballon, et sa température ne pouvait être portée au delà de 80 degrés. MM. de la Provostaye et Desains perfectionnèrent grandement l'enceinte, mais elle ne convenait encore point aux températures élevées et aux hautes pressions.

M. Cazin (1) avait employé un cylindre de zinc très-fort, à double enveloppe, consolidé intérieurement par des cercles de fer. Mais l'auteur de cette thèse si remarquable reconnaissait lui-même, dans le cours de son Mémoire, que cet appareil manquait de solidité et que les soudures avaient fait souvent défaut.

M. Regnault, étudiant la *détente statique des gaz* (2), employa un cylindre de fonte, dans lequel il faisait mouvoir un piston rendu étanche par une poche de caoutchouc.

La grande résistance de la fonte, son bas prix, la facilité de la mouler sous toute forme, et certains projets d'études industrielles que je nourrissais depuis longtemps, me décidèrent à suivre l'exemple de M. Regnault, et je fis construire chez un constructeur de machines à vapeur un cylindre de fonte en tout semblable à un cylindre de machine à enveloppe. On en voit en A (*Pl. I*) une vue extérieure, et la *fig.* 2 de la *Pl. II* en présente deux coupes, qui permettent de se rendre compte des détails de cette construction, à laquelle j'ai donné tous mes soins.

Deux cylindres concentriques, engagés l'un dans l'autre, laissent entre eux un intervalle qui constitue l'enveloppe. Cette enveloppe peut être remplie d'eau, ou parcourue par un courant de vapeur fourni par une chaudière qu'on voit en B sur la *Pl. I*. Le cylindre intérieur est alésé au tour, le cylindre extérieur est brut : ce dernier est fixe; le premier est au contraire amovible, grâce à une disposition spéciale de joint. Ce joint, élément capital dans un appareil de ces dimensions, est constitué par une rondelle de caoutchouc engagée dans une rainure venue au tour, et appliquée sur les deux cylindres par la pression des plateaux supérieur et inférieur. Cette disposition, que j'avais

---

(1) *Essai sur la détente et la compression des gaz sans variation de chaleur*, par A. Cazin, thèse, 1862.

(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 895.

déjà employée dans la construction des cylindres en deux pièces, est connue et pratiquée par nombre de constructeurs ; mais je crois l'avoir appliquée d'une façon nouvelle en faisant triple joint par une seule rondelle. Le résultat a été excellent : le cylindre, d'une capacité de près de 13 litres, renfermant de l'air comprimé à 1000 millimètres, perdit en une journée d'épreuve quelques millimètres, et cette perte si légère était due assurément au robinet de détente qu'il fallait graisser abondamment et roder très-souvent. Aux pressions élevées, aux températures de 100 ou 130 degrés, les pertes étaient plus considérables, mais leur influence est toujours restée parfaitement négligeable sur des expériences dont la durée totale était toujours moindre que 1 minute.

On me construisit deux cylindres de rechange, l'un de 125 millimètres de diamètre, l'autre de 200 millimètres sur 400 millimètres de hauteur. Un conduit de 10 millimètres de diamètre, traversant l'enveloppe, mettait la capacité intérieure en communication avec le manomètre; le robinet de détente, de 30 millimètres de diamètre, est appliqué contre le plateau inférieur; le plateau supérieur porte un robinet à trois voies, permettant de mettre le cylindre en relation avec la pompe de compression ou la machine pneumatique.

Cette enceinte réalisait une condition importante : celle d'être entièrement isolée de l'air extérieur par une enveloppe protectrice qui empêchait toute déperdition. M. Cazin employait dans ce but de grandes caisses pleines de sciure de bois, dans lesquelles il plongeait son appareil : j'ai préféré reproduire une disposition moins encombrante, qui m'avait donné les meilleurs résultats industriels. Elle consiste à envelopper le récipient d'une triple enceinte de ciment, de feutre et de tôle polie. Le ciment, rendu adhérent par l'application préalable de quelques cercles de bois munis de pointes, a pour but de protéger le

feutre contre la température élevée de la fonte qui le brûlerait; sa conductibilité absolue est de 0,33 d'après Péclet, c'est-à-dire qu'une couche de 1 millimètre d'épaisseur laisse passer par heure et par mètre carré $0^{cal},33$, pour une différence de température des deux faces de 1 degré; la conductibilité du fer serait égale à 28, dans les mêmes conditions. Le feutre ne transmet que $0^{cal},044$; je l'ai appliqué contre le ciment sous 6 centimètres d'épaisseur. Enfin, une plaque de tôle de fer soigneusement polie revêt le tout de manière à réduire au minimum le rayonnement de la chaleur. Une telle enveloppe isole si parfaitement un cylindre de machine à vapeur, que la température de l'enveloppe métallique ne dépasse pas 30 degrés, alors que la paroi intérieure atteint 152 degrés, ainsi que j'ai eu l'occasion de le constater maintes fois.

Le couvercle du cylindre était protégé par une couche de feutre maintenue par des lames de bois. La partie inférieure était isolée de même par des coussins engagés entre la fonte et la table de bois qui supportait l'appareil.

Le manomètre employé était un simple tube en U, de faible diamètre, de telle sorte que l'augmentation de volume résultant de la dépression du mercure fût négligeable, relativement au volume du cylindre : par une pesée de mercure, je m'assurai qu'une variation de 1 centimètre dans la hauteur du mercure n'entraînait qu'une augmentation de 317 millimètres cubes, soit $\frac{1}{40000}$ du volume total. Le coefficient à introduire dans la formule $\frac{P}{1+\alpha t}$ était donc le coefficient de dilatation du gaz à volume constant.

Il était indispensable de faire rapidement, quoique très-exactement, la mesure des différences de niveau du mercure dans les deux branches. A cet effet, j'ai adopté une disposition dont la *fig.* 2 de la *Pl. II* reproduit le dessin à l'échelle du $\frac{1}{8}$. Une règle divisée peut glisser le long du tube : un index, fixé à la partie supérieure de cette

règle, marque la position du zéro. On amène cet index dans le plan mené tangentiellement à la surface d'un des ménisques, tandis que l'autre main fait avancer un index mobile indépendant de la règle, jusqu'en face du niveau du mercure dans la seconde branche : une simple lecture permet dès lors d'évaluer immédiatement, sur la règle divisée, les différences de niveau des deux colonnes, au $\frac{1}{2}$ millimètre près.

Je reconnus, dans le cours des expériences, la nécessité de pouvoir modifier à volonté l'écartement des fils de platine : pour cela, je perçai un trou de 1 millimètre de diamètre au coude supérieur des tubes manométriques, de sorte qu'on pouvait, sans rien démastiquer, changer la position relative des fils : une goutte de cire suffisait à fermer hermétiquement le vide produit au passage du fil.

Le récepteur Morse, le pendule inscripteur, les pompes n'ont besoin d'aucune description spéciale : la *Pl. I* figure très-exactement la disposition d'ensemble, à l'échelle de 40 millimètres par mètre. Je crois utile d'en donner une légende explicative :

A, cylindre de travail;
B, chaudière alimentant l'enveloppe de vapeur ;
C, manomètre : la branche *a* peut être reliée au tuyau de plomb *b* ;
D, réservoir intermédiaire entouré d'eau ;
E, manomètre à air libre de 4 mètres ;
F, pompe de compression ;
F′, tuyau communiquant avec la pompe d'épuisement ;
G, appareil dessiccateur ;
H, récepteur Morse ;
I, pendule ;
J, réservoir auxiliaire de zinc.

Le réservoir intermédiaire D, inutile dans quelques expériences, devenait indispensable lorsqu'il fallait opérer

à des pressions différentes de celle de l'atmosphère. Ce réservoir constituait alors une atmosphère artificielle dont le grand manomètre E indiquait la pression; le manomètre C devenait un manomètre différentiel, l'une de ses branches communiquant avec le cylindre A, l'autre avec l'atmosphère D.

Pour opérer la détente à des pressions moindres que l'atmosphère, il fallait disposer à la suite du cylindre A d'une deuxième enceinte, où la pression fût moindre : le réservoir J remplissait ce rôle. On y pouvait faire le vide sans danger d'écrasement, grâce aux armatures en fer dont il avait été muni.

Le même réservoir auxiliaire permettait d'opérer la détente des vapeurs ou des gaz irrespirables, tels que l'acide sulfureux, qu'on ne pourrait faire évacuer dans une salle : en le refroidissant par des linges mouillés, ou bien en y introduisant de l'eau pure ou alcaline, suivant le besoin, pour absorber et condenser les vapeurs et les gaz, ce réservoir jouait le rôle d'un véritable condenseur.

Il me reste enfin à décrire un indicateur de pression, qui m'a servi à évaluer la durée de la détente, mais dont l'objet est de mesurer les tensions des vapeurs, pour lesquelles un manomètre à mercure présente des difficultés; car, tout en prenant la précaution de fermer le robinet du manomètre, ainsi que l'indique M. Cazin, pendant le remplissage du cylindre par la vapeur, de manière à protéger le mercure par une couche d'air stagnant, il était à craindre que la vapeur ne pénétrât néanmoins dans le tube manométrique et ne s'y condensât. J'ai donc préféré recourir au manomètre à ressort qui est figuré *Pl. II, fig.* 3 : c'est un indicateur de Watt, légèrement modifié, en ce que le cylindre est entouré d'un manchon où l'on peut maintenir un liquide quelconque, eau pure ou dissolution saline, à l'ébullition, de manière à opérer toujours à une température égale à celle du cylindre. La graduation d'un tel mano-

mètre se fait empiriquement, par comparaison avec un manomètre à air libre : une pointe fine, solidaire des mouvements du piston, trace les pressions en ordonnées sur un cylindre, mû d'un mouvement uniforme, tandis qu'un diapason marque les temps en abscisse par ses vibrations.

IV. — Description des opérations et examen des conditions auxquelles elles doivent satisfaire.

Chaque expérience nécessite une compression de gaz, une détente et l'observation des pressions.

Les données à recueillir d'une expérience sont :

1° La pression P_1, correspondant à la fermeture du courant;

2° La pression P_2, correspondant à l'ouverture du courant ;

3° La pression finale P_f, à laquelle parvient le gaz, lorsque, sous l'action de la paroi, il s'est mis en équilibre de température avec elle;

4° Le temps x pendant lequel le gaz a passé de la pression P_1 à la pression P_2.

J'appellerai τ_1 et τ_2 les températures correspondant à ces deux pressions, et t la température de l'enceinte.

Toutes les expériences faites le même jour, dans les mêmes conditions de température et de pression, seront groupées dans une même série.

Les pressions P_1 et P_2 se déterminent une seule fois au début de chaque série d'expériences : la différence de niveau des deux colonnes étant π_1 et π_2, à la fermeture et à la rupture du courant, et P la pression barométrique, on a

$$P_1 = \pi_1 + P,$$
$$P_2 = \pi_2 + P.$$

π_f se lit directement au manomètre à chaque expérience et

$$P_f = \pi_f + P.$$

Une expérience de réchauffement se compose des opérations suivantes :

1° Compression du gaz dans le cylindre, le robinet du manomètre étant fermé : le grand manomètre à air libre indique la pression ;

2° Détente brusque jusqu'à la pression atmosphérique ;

3° Ouverture rapide du robinet du manomètre. Le gaz détendu, donc refroidi, se réchauffe ; la pression part de P, atteint P_1, dépasse P_2 et s'arrête à P_f. Le récepteur Morse a tracé un trait, dont la longueur indique le temps du passage de la pression P_1 à la pression P_2. La bande de papier, analogue à celle qu'on voit à la *fig.* 1 de la *Pl. II*, est conservée, et P_f est noté.

Une opération est faite.

τ_1 se calculera par la formule déjà indiquée :

$$\tau_1 = \frac{\frac{P_1}{P_f}(1 + \alpha t) - 1}{\alpha}.$$

Si nous représentons par ε_1 et ε_2 les valeurs des excès de température de la paroi sur le gaz,

$$\varepsilon_1 = t - \tau_1,$$
$$\varepsilon_2 = t - \tau_2;$$

et l'expérience nous fait connaître en quel temps x le gaz a passé d'un excès ε_1 à l'excès ε_2.

Répétée un certain nombre de fois, en variant la compression initiale du gaz, cette opération permettra d'observer la vitesse de réchauffement pour des excès de 5 à 50 degrés : ce groupe d'expériences formera une série.

Veut-on observer la vitesse de refroidissement du gaz, la marche de l'opération est légèrement modifiée. Le vide étant fait préalablement dans le cylindre à 2 ou 3 centimètres de mercure, il faut y faire pénétrer de l'air sec. Clément et Désormes prenaient cet air à l'atmosphère,

mais c'était une cause d'erreur dans leurs expériences; car la valeur de α, coefficient de dilatation de l'air, varie rapidement avec l'état hygrométrique du gaz; en effet, Rüdberg, répétant ses expériences sur de l'air non desséché, trouva pour α des valeurs comprises entre 0,00384 et 0,00390, au lieu de 0,003665, qui est le chiffre exact (1). Pour éliminer cette cause d'erreur, il faut donc tirer l'air d'un réservoir où il ait été préalablement desséché : le réservoir J, boulonné au-dessous du cylindre, remplit ce but. L'air, y étant légèrement comprimé, se précipite dans le cylindre, au moment de l'ouverture du robinet, et réchauffe l'air qui y était resté : la température du mélange s'élève sensiblement au-dessus de celle de la paroi, puis le gaz se refroidit; l'observation, non plus des augmentations, mais des diminutions de pression, se fait comme ci-dessus, et le calcul de même.

Pour opérer à des pressions différentes de l'atmosphère, il fallait, comme je l'ai dit, transformer le manomètre en manomètre différentiel, et mesurer au grand manomètre la tension de l'atmosphère artificielle. La marche des opérations et des calculs restait la même, sauf en un point, à savoir que la détente ne pouvait plus être brusque, attendu qu'il ne fallait point laisser détendre le gaz au-dessous de la pression du réservoir; il en résultait une lenteur relative de la détente. Nous verrons dans la suite que cette nécessité de l'opération m'a conduit à observer un fait très-important.

Telle est la marche des opérations nécessaires pour observer l'effet thermique des parois dans les conditions diverses imposées à notre étude. Voici maintenant les précautions nombreuses dont j'ai cru devoir m'entourer dans ce travail.

Une première condition, essentielle à la bonne marche

---

(1) Cité par M. Jamin, *Cours de l'École Polytechnique*, t. II, p. 56.

de l'expérience et à la réussite des opérations, était de dessécher parfaitement les gaz mis en œuvre. Dans ce but, l'air du cylindre était toujours épuisé deux fois au début de chaque série d'essais : l'air ou le gaz n'y pénétrait qu'en traversant un appareil dessiccateur complet, composé d'un flacon d'acide sulfurique concentré, dans lequel le gaz barbotait, d'une colonne à ponce sulfurique, fréquemment renouvelée, puis d'une série de six tubes de 30 centimètres, contenant de la ponce, un mélange de potasse et de chaux, et enfin du chlorure de calcium.

Le procédé de détente à l'air libre que j'ai employé présente un inconvénient que je ne dissimulerai pas, mais que je n'aurais pu supprimer sans frais nouveaux, ni sans compliquer les opérations, déjà fort laborieuses. Le fait auquel je fais allusion est le suivant : M. Cazin a observé (¹) que, « lorsqu'un gaz sort d'un réservoir pour passer dans l'atmosphère, il atteint la pression atmosphérique avec une vitesse acquise, qui produit une oscillation de part et d'autre de l'orifice ». Il se produit de la sorte une succession d'ondes foulantes et dilatantes : que le robinet se ferme sur l'une ou l'autre de ces ondes, il n'y a aucun inconvénient direct pour l'expérience, mais ce peut être une cause de rentrée d'air extérieur humide. Pour l'éviter, il eût fallu faire dilater l'air, non pas dans l'atmosphère, mais dans un second réservoir, huit ou dix fois plus grand que le cylindre; et en opérant sur les gaz, pour empêcher une rentrée d'air, il eût été nécessaire de remplir le second réservoir du gaz soumis à l'expérience; mais ce réservoir eût été fort coûteux, et j'ai dû y renoncer: l'erreur qui résulte du fait que je signale est, du reste, très-faible.

L'emploi du manomètre à mercure présentait une difficulté d'un autre genre. Dans un manomètre à siphon, une

---

(¹) Thèse déjà citée, p. 18.

variation brusque de pression a pour effet de déplacer violemment les deux colonnes de mercure et de leur faire dépasser de beaucoup leur niveau réel, d'où résulte une série d'oscillations du mercure de part et d'autre de sa position d'équilibre. On diminuerait l'amplitude de ces oscillations en rétrécissant le passage entre les deux colonnes, ou bien en faisant communiquer le manomètre avec l'enceinte par un tube capillaire, mais c'est aux dépens de la sensibilité de l'appareil. En prenant un liquide moins dense et moins mobile que le mercure, on abrégerait encore la durée des oscillations, mais la première impulsion étant bien plus considérable, vu la moindre masse du corps à mouvoir, on ne gagnerait rien en définitive.

L'interposition d'un robinet entre le manomètre et le cylindre a été un perfectionnement considérable, qui m'a permis d'opérer des détentes brusques, sans ébranler la colonne mercurielle; mais en certains cas l'emploi de ce robinet était impossible, ce qui me forçait à refroidir le gaz par des détentes très-lentes. Cette grande lenteur était alors une condition absolue, sans laquelle l'expérience eût été entièrement faussée.

La température de la paroi pouvait être déterminée sans peine au $\frac{1}{10}$ de degré, mais il fallait dans l'observation des précautions que je ne crois pas inutile de signaler.

Deux cas pouvaient se présenter : l'opération se faisait à la température extérieure, ou à une température plus élevée.

Pour être sûr que, dans le premier cas, le cylindre partageait toujours rigoureusement la température de l'air ambiant, il fallait opérer dans une salle où la température restât à peu près constante : j'avais choisi à dessein un cabinet de travail orienté au nord, et l'on n'y fit jamais de feu, si ce n'est pour chauffer la chaudière. De plus, je ne relevais point la température de l'air, car on sait qu'elle peut varier de plus de $\frac{1}{10}$ de degré du centre d'une salle à

un mur ; mais je prenais pour température du cylindre celle du bain d'eau qui entourait le réservoir D.

Pour échauffer le cylindre au-dessus de la température de la salle, il fallait recourir à un courant d'eau à température constante, s'il s'agissait de moins de 100 degrés, ou bien à un courant de vapeur, dans le cas des températures supérieures. La première opération était la plus délicate ; mais, dans un appareil de grande masse (le cylindre pèse plus de 200 kilogrammes), on arrive facilement à obtenir une température uniforme et constante, quand il est prémuni contre le refroidissement extérieur. L'eau chaude pénétrait par une extrémité de l'enveloppe, s'écoulait par l'autre : la différence des températures du liquide à l'entrée et à la sortie étant de quelques dixièmes de degré, j'admettais que la température du métal était la moyenne des deux autres.

Un courant de vapeur s'écoulant librement dans l'atmosphère à travers l'enveloppe élevait le cylindre à $\left(100 \mp \frac{\delta}{27}\right)^{0}$, δ étant la différence de pression de l'atmosphère à 760 : la préparation de l'expérience durait plusieurs heures. Une opération enfin a été faite à 130 degrés. L'enveloppe était reliée à la chaudière par un tuyau de cuivre et les eaux de condensation y rentraient par un tuyau de retour. De la sorte, le cylindre prit exactement la température de la chaudière, où l'on pouvait la mesurer par la pression aussi bien que par le thermomètre qui y plongeait : 130 degrés correspondent à $2^{\text{atm}},7$ de pression.

V. — MÉTHODE DE CALCUL ET APPROXIMATION DES EXPÉRIENCES.

Dulong et Petit, après avoir observé simultanément les temps et les excès de température correspondants, les reliaient entre eux par la formule d'interpolation

$$\varepsilon = \varepsilon_0 A^{\alpha x + \beta x^2},$$

dans laquelle x représente le temps compté à partir du moment où l'excès était ε_0; ε est l'excès variable, A, α, et β des constantes. La vitesse, c'est-à-dire la dérivée prise en signe contraire, est donc

$$v = -\frac{d\varepsilon}{dx} = -\varepsilon(\alpha + 2\beta x)\log A,$$

les paramètres A, α et β étant déterminés par trois mesures faites à des époques différentes; v était connu en fonction de ε, si l'on déduisait de la première formule la valeur de x correspondant à cet excès ε.

MM. de la Provostaye et Desains simplifièrent cette méthode, en remarquant que l'on peut substituer, à la formule de Dulong et Petit, la formule plus simple de Newton

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-ax},$$

à condition de ne lui faire représenter le phénomène que dans une petite étendue.

Veut-on étendre la formule à un intervalle plus considérable, on mettra en évidence les valeurs successives de la constante, qui croissent avec ε, et l'on sera conduit à la formule

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)x}.$$

Cette dernière méthode, qui est la meilleure, eût été directement applicable, si j'avais observé les valeurs successives des excès et des temps : le manomètre à ressort, que j'ai décrit précédemment, permettait de procéder de la sorte, en traçant la courbe des pressions rapportées aux temps; mais ce mode d'observation, parfait quand on suit minute par minute les variations d'un thermomètre, n'est plus admissible quand on opère sur un gaz. Car les observations successives faites sur ce gaz ne seraient plus comparables entre elles : en effet, le mouvement imprimé aux molécules par la détente brusque tend à s'éteindre; or ce mouvement influe sur la vitesse de réchauffement, ainsi

que je le démontrerai par la suite. Cette considération, que je n'avais point encore eu l'occasion de présenter, m'avait déterminé à user du mode d'investigation décrit ci-dessus. Dès lors, au lieu de suivre le réchauffement dans sa marche progressive, en notant les temps et les pressions à partir d'un moment donné, j'étais amené à n'observer le phénomène que dans une période relativement très-courte, et la méthode de calcul se trouvait légèrement modifiée.

Chaque expérience donne le temps nécessaire au gaz pour passer d'un excès ε_1 à un excès ε_2, $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ étant en moyenne égal à 7 degrés. Ces trois données peuvent être reliées très-correctement par la formule

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 e^{-ax},$$

d'où

$$a = \frac{\log \varepsilon_1 - \log \varepsilon_2}{x \log e},$$

équation qui fournit pour chaque expérience une valeur moyenne de a entre les excès ε_2 et ε_1. Or la valeur de a croît très-lentement avec les excès, et l'on peut admettre que cette valeur moyenne de a correspond à la valeur moyenne $\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{2}$, que j'ai désignée dans les tableaux d'expériences par ε_m.

Cherchant d'après cette base une relation qui donnât a en fonction de ε_m, j'ai trouvé, ainsi que MM. de la Provostaye et Desains, que les valeurs successives de a répondent à la formule empirique

$$a = \alpha + \beta\varepsilon,$$

dans laquelle les paramètres α et β se déterminent par deux mesures.

L'expression de la vitesse devient dès lors

$$v = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^2.$$

M'étant assuré que cette formule, et les valeurs de α et de β, sont vérifiées pour un grand nombre d'expériences, je l'ai admise comme l'expression exacte des faits, et elle m'a servi de base dans le travail de comparaison des vitesses, duquel ressort la loi de l'effet thermique des parois.

Il est très-intéressant de nous rendre compte de l'approximation à laquelle nous pouvons atteindre dans la détermination des valeurs de ν.

Le calcul déduit les valeurs de a et ν de quatre données fournies par l'expérience : P_1, P_2, P_f et x ; a (et, par conséquent, ν) est fonction de la différence des logarithmes des excès, et varie en raison inverse de x. Quelle peut être l'influence sur ν d'une erreur commise dans l'appréciation des pressions et du temps ?

La mesure des pressions est susceptible d'une grande exactitude, et, en opérant au catéthomètre, on pourrait les déterminer très-facilement au $\frac{1}{10}$ de millimètre. I en résulterait pour τ_1 et τ_2, c'est-à-dire pour ε_1 et ε_2, une erreur maximum qu'il est facile de calculer

$$\tau_1 = \frac{\frac{P_1}{P_f}(1 + \alpha t) - 1}{\alpha}.$$

Pour $t = 0$,

$$\tau_1 = \frac{P_1 - P_f}{\alpha P_f}.$$

Une erreur de $\frac{1}{10}$ de millimètre sur P_1 entraîne donc pour τ_1 une erreur égale à $\frac{1}{10.\alpha.P_f}$, soit, pour une valeur de $P_f = 850^{mm}$, de $\frac{1}{31}$ de degré.

La même erreur de $\frac{1}{10}$ de millimètre commise sur P_f est absolument négligeable.

La lecture de t est faite au $\frac{1}{10}$ de degré : le zéro du thermomètre étant soigneusement contrôlé, une erreur ne peut

être introduite que par le mode d'appréciation de la température de la paroi. Admettons une erreur de $\frac{1}{10}$ de degré : cette erreur de t se reporte proportionnellement sur τ_1, qui se trouve en définitive affecté d'une erreur de $\frac{1}{31}+\frac{1}{10}$, soit de moins de $\frac{1}{8}$ de degré.

Une erreur de $\frac{1}{8}$ de degré ne répond qu'à une très-faible différence dans les logarithmes, qui ne peut influencer que d'une unité le chiffre des millièmes de la valeur de a. Pour un excès moyen de 36 degrés, la valeur de ν n'est atteinte que dans le chiffre des centièmes, et l'erreur ne peut dépasser 3 unités de cet ordre, même dans les cas les plus défavorables, où toutes les erreurs seraient de même sens et ne se compenseraient pas.

La méthode de mesure des températures est donc susceptible d'une grande rigueur.

Voyons s'il en est de même des temps : absolument parlant, cette appréciation peut être faite avec une non moins grande précision. Le mouvement d'horlogerie qui entraîne la bande de papier sous la pointe du récepteur Morse a une vitesse moyenne de 14 millimètres à la seconde; par suite des bavures du tracé, admettons qu'on ne puisse garantir la lecture qu'au $\frac{1}{10}$ de seconde; ce résultat dépasse de beaucoup les indications d'une montre à secondes, seul instrument dont usaient Dulong et Petit. L'enregistrement du temps permet d'ailleurs de compter des intervalles extrêmement courts, qui défient l'observation directe, par exemple $0'',4$, comme cela peut se voir dans quelques séries d'expériences. Or une erreur de $\frac{1}{10}$ de seconde a une influence marquée sur les valeurs de a, car ces quantités sont proportionnelles dans l'équation $a = \dfrac{\log \varepsilon_1 - \log \varepsilon_2}{x \log e}$; cette influence est même plus considérable que ne l'est une erreur de 1 millimètre dans l'évaluation de la pression P_1, et de 2 millimètres dans l'évaluation de P_f. L'appréciation du temps doit donc être faite avec une rigueur scrupuleuse.

Mais on ne saurait atteindre à la perfection nécessaire en ce cas, attendu qu'il faudrait réussir à évaluer le $\frac{1}{50}$ de seconde, ce qu'aucun appareil ne réalise, si ce n'est le diapason : or, je l'ai dit ci-dessus, son application entraînait d'autres et plus graves inconvénients. Du reste, la méthode adoptée était bonne ; plus précise que toutes les autres appliquées précédemment à l'étude du refroidissement, elle convenait parfaitement à l'observation des vitesses considérables que présentent les gaz ; seulement il fallait répéter un grand nombre d'expériences pour obtenir, à l'aide de moyennes, la rigueur des résultats qu'une seule expérience est impuissante à donner. C'est ainsi que j'ai été amené à présenter dans cette thèse plus de 1100 expériences. Il fallait renoncer au cathétomètre, dont la précision se trouvait achetée au prix de trop de temps : la règle décrite précédemment, mesurant la pression au $\frac{1}{2}$ millimètre, suffisait parfaitement, et se prêtait à une grande rapidité de lecture. On lisait le demi-millimètre au manomètre et au baromètre le $\frac{1}{10}$: la somme était inscrite en millimètres, en forçant le chiffre des unités pour un nombre de dixièmes dépassant 5, ce qui limite l'erreur à $\frac{1}{2}$ millimètre, et la rend négligeable sur le résultat final.

J'ai rangé en séries les opérations faites en une seule séance, sans changement des conditions extérieures de température et de pression. Chaque série, composée de vingt expériences en moyenne, permettait de construire une courbe en portant les temps en ordonnée et les pressions en abscisse ; les points tracés de la sorte ne forment pas une courbe continue, mais ils en dessinent la forme générale, et l'on peut facilement en arrêter la trace moyenne en se laissant guider par le sentiment de la continuité. En choisissant les quatre ou cinq points de cette courbe qui paraissent les plus sûrs, j'arrivais à représenter la série par des résultats moyens, qui ont servi à composer les tableaux insérés ci-après.

VI. — Tableau synoptique des résultats des expériences.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec dans une enceinte cylindrique en fonte polie de 200 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.
Ire Série. — 23 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,004}$.									
$P_1 = 810^{mm}$, $P_2 = 832^{mm}$.									
Température de l'enceinte : 4°,7.									
	s	mm	o	o		o		o	
1......	10,3	840	9,9	2,65	7,25	6,3	0,128	0,81	0,76
2......	8,0	844	11,2	3,95	7,25	7,6	0,130	0,99	0,93
3......	6,0	851	13,0	6,2	7,20	9,8	0,128	1,26	1,23
4......	5,0	856	14,9	7,8	7,10	11,3	0,129	1,46	1,45
5......	4,0	863	17,0	10,0	7,00	13,5	0,134	1,81	1,78
6......	3,0	873	20,0	13,0	7,00	16,5	0,143	2,36	2,25
7......	2,5	880	22,1	15,1	7,00	18,6	0,151	2,81	2,61

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule $v = 0,11\,\varepsilon + 0,0016\,\varepsilon^2$. Δ représente la différence $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.
IIe Série. — 39 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,003}$.									
$P_1 = 833^{mm}$, $P_2 = 855^{mm}$.									
Température de l'enceinte : 5°,4.									
1......	9,1	867	10,9	3,85	7,05	7,4	0,114	0,84	0,90
2......	7,0	872	12,4	5,4	7,0	8,9	0,119	1,06	1,11
3......	5,0	881	15,2	8,2	7,0	11,7	0,123	1,44	1,50
4......	4,0	888	17,2	10,3	6,9	13,7	0,128	1,76	1,81
5......	3,0	898	20,1	13,3	6,8	16,7	0,138	2,30	2,28
6......	2,5	905	23,1	15,4	6,7	18,75	0,146	2,73	2,62
IIIe Série. — 39 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,001}$.									
$P_1 = 828^{mm}$, $P_2 = 850^{mm}$.									
Température de l'enceinte : 6°,3.									
1......	10,0	859	10,1	2,9	7,2	6,5	0,125	0,81	0,78
2......	9,0	861	10,7	3,6	7,1	7,15	0,121	0,87	0,88
3......	8,0	863	11,3	4,2	7,1	7,75	0,124	0,96	0,96
4......	7,0	866	12,3	5,2	7,1	8,75	0,124	1,08	1,09
5......	6,0	868	12,9	5,8	7,1	9,35	0,133	1,25	1,17
6......	5,0	873	14,4	7,35	7,05	10,9	0,134	1,47	1,39
7......	4,0	879	16,2	9,2	7,0	12,7	0,146	1,86	1,66
8......	3,0	888	18,86	11,94	6,9	15,4	0,150	2,24	2,07
9......	2,5	896	21,2	14,3	6,9	17,7	0,155	2,74	2,44
10.....	2,0	907	24,3	17,5	6,8	20,9	0,159	3,32	3,00
11.....	1,5	927	29,8	23,2	6,6	26,5	0,164	4,32	4,04
12.....	0,95	973	41,6	35,3	6,3	38,4	0,169	6,51	6,58
13.....	0,6	1019	52,3	46,3	6,0	49,3	0,192	9,67	9,51
14.....	0,4	1040	56,9	51,0	5,9	53,95	0,198	10,65	10,58

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.

IVe Série. — 22 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,003}$.

$P_1 = 827^{mm}$, $P_2 = 849^{mm}$.

Température de l'enceinte : 8°,2.

	s	mm	o	o		o		o	
1......	6,0	868	13,3	6,2	7,1	9,75	0,127	1,24	1,22
2......	5,0	873	14,8	7,7	7,1	11,25	0,131	1,47	1,44
3......	4,0	880	16,9	9,9	7,0	13,4	0,134	1,79	1,82
4......	3,0	891	20,2	13,25	6,95	16,7	0,141	2,35	2,28
5......	2,5	901	23,1	16,2	6,9	19,65	0,142	2,79	2,78

Ve Série. — 29 expériences.

$P_1 = 828^{mm}$, $P_2 = 846^{mm}$.

Température de l'enceinte : 9°,8.

1......	0,8	970	41,4	36,2	5,2	38,8	0,168	6,51	6,53
2......	0,7	980	43,8	38,7	5,1	41,3	0,177	7,30	7,27
3......	0,57	995	47,4	47,4	5,1	44,95	0,181	8,14	8,17
4......	0,52	1020	53,2	48,3	4,9	50,8	0,193	9,81	9,72

VIe Série. — 34 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,003}$.

$P_1 = 837^{mm}$, $P_2 = 851^{mm}$.

Température de l'enceinte : 12°,5.

1......	4,4	871	11,1	6,5	4,8	8,9	0,120	1,07	1,11
2......	2,7	887	16,1	11,6	4,5	13,8	0,121	1,67	1,82
3......	1,95	900	20,0	15,5	4,5	17,8	0,131	2,33	2,46
4......	1,25	921	26,0	21,7	4,3	23,8	0,145	3,44	3,51
5......	1,05	931	28,8	24,5	4,3	26,7	0,154	4,11	4,07
6......	0,8	950	34,0	29,7	4,3	31,9	0,169	5,39	5,14
7......	0,66	973	39,9	35,8	4,1	37,9	0,164	6,23	6,46
8......	0,55	992	44,6	40,6	4,0	42,6	0,171	7,28	7,58

VIIe Série. — 21 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,002}$.

$P_1 = 810^{mm}$, $P_2 = 832^{mm}$.

Température de l'enceinte : 17°,1.

1......	6,0	853	14,6	7,1	7,5	10,85	0,120	1,30	1,38
2......	5,0	857	15,9	8,5	7,4	12,2	0,126	1,54	1,58
3......	4,5	860	16,9	9,5	7,4	13,15	0,129	1,69	1,72
4......	4,0	864	18,15	10,75	7,4	14,45	0,131	1,89	1,92
5......	3,0	874	21,2	13,9	7,3	17,5	0,141	2,46	2,41
6......	2,5	884	24,3	17,1	7,2	20,7	0,142	2,93	2,96

N°	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.

VIIIe Série. — 39 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,003}$.

$P_1 = 837^{mm}$, $P_2 = 846^{mm}$.

Température de l'enceinte : 29°,7.

N°	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.
	s	mm	o	o		o		o	
1......	9,2	857	11,6	3,9	7,7	7,8	0,118	0,92	0,96
2......	8,1	859	12,3	4,6	7,7	8,5	0,121	1,03	1,05
3.. ...	7,0	862	13,3	5,6	7,7	9,5	0,124	1,17	1,19
4......	6,0	865	14,3	6,7	7,6	10,5	0,126	1,33	1,33
5......	5,0	869	15,7	8,0	7,7	11,9	0,135	1,61	1,53
6......	4,0	876	18,0	10,4	7,6	14,2	0,137	1,95	1,88
7......	3,0	885	20,9	13,3	7,6	17,1	0,151	2,58	2,35
8.... ..	2,4	894	23,7	16,3	7,4	20,0	0,156	3,12	2,84
9......	2,0	907	27,7	20,4	7,3	24,1	0,153	3,68	3,58

IXe Série. — 17 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,008}$.

$P_1 = 829^{mm}$, $P_2 = 851^{mm}$.

Température de l'enceinte : 30°,5.

1......	1,83	925	31,5	24,3	7,2	27,9	0,142	3,96	4,30
2......	1,56	940	35,8	28,7	7,1	32,25	0,147	4,77	5,20
3......	1,3	955	40,0	33,0	7,0	36,5	0,148	5,40	6,13
4.... ..	1,1	970	44,1	37,2	6,9	40,6	0,155	6,29	7,09
5......	0,9	985	48,0	41,2	6,8	44,6	0,170	7,57	8,08
6......	0,7	1000	51,8	45,2	6,6	48,5	0,195	9,44	9,09

Observations. — Cette série est la première par ordre de date.

Xe Série. — 39 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,004}$.

$P_1 = 821^{mm}$, $P_2 = 843^{mm}$.

Température de l'enceinte : 45°,5.

1......	9,2	853	11,9	3,7	8,2	7,8	0,127	0,99	0,96
2......	7,0	858	13,7	5,6	8,1	9,65	0,129	1,24	1,21
3......	5,6	863	15,5	7,4	8,1	11,5	0,132	1,52	1,47
4......	4,6	868	17,2	9,2	8,0	13,3	0,137	1,82	1,75
5......	3,6	875	19,65	11,65	8,0	15,6	0,145	2,27	2,11
6......	2,9	882	22,0	14,1	7,9	18,0	0,148	2,67	2,51
7......	2,4	890	24,7	16,8	7,9	20,7	0,155	3,20	2,96
8......	1,9	901	28,3	20,5	7,8	24,4	0,161	3,91	3,64

Observations. — Rapport moyen des vitesses calculées aux vitesses observées $= \frac{1}{1,060}$.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	ρ observée.	ρ calculée.

XIe Série. — 20 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,002}$.

$P_1 = 815^{mm}$. $P_2 = 837^{mm}$.

Température de l'enceinte : 65°,0

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	ρ observée.	ρ calculée.
	s	mm	o	o		o			
1......	8,0	850	13,9	5,2	8,7	9,55	0,123	1,14	1,20
2......	6,0	855	15,8	7,1	8,7	11,45	0,133	1,53	1,47
3......	4,5	862	18,1	9,5	8,6	13,8	0,143	1,98	1,82
4......	3,0	877	23,9	15,4	8,5	19,65	0,146	2,88	2,78
5......	2,8	899	31,6	23,3	8,3	27,45	0,152	4,18	4,18

Observations. — Rapport moyen des vitesses calculées aux vitesses observées $= \frac{1}{1,022}$.

XIIe Série. — 27 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,003}$.

$P_1 = 837^{mm}$. $P_2 = 859^{mm}$.

Température de l'enceinte : 99°,4.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	ρ observée.	ρ calculée.
1......	6,8	874	15,8	6,4	9,4	11,8	0,132	1,56	1,52
2......	5,5	879	17,8	8,5	9,3	13,1	0,134	1,76	1,72
3......	4,2	887	21,0	11,8	9,2	16,4	0,138	2,26	2,23
4......	3,0	898	25,3	16,2	9,1	20,7	0,149	3,08	2,96
5......	2,0	915	31,75	22,8	8,9	27,2	0,166	4,50	4,18
6......	1,5	934	38,7	29,9	8,8	34,3	0,172	5,90	5,66

Observations. — Rapport moyen des vitesses calculées aux vitesses observées $= \frac{1}{1,054}$.

XIIIe Série. — 28 expériences. — Poids de la série : $\frac{1}{0,001}$.

$P_1 = 829^{mm}$. $P_2 = 851^{mm}$.

Température de l'enceinte : 130°,0

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	ρ observée.	ρ calculée.
1......	7,0	864	16,4	6,1	10,3	11,2	0,142	1,59	1,43
2......	5,0	871	19,4	9,3	10,1	14,3	0,147	2,10	1,90
3......	4,0	877	22,1	12,0	10,1	17,0	0,153	2,59	2,33
4......	3,0	887	26,4	16,4	10,0	21,4	0,159	3,40	3,09
5......	2,0	906	34,2	24,5	9,7	29,3	0,167	4,89	4,60
6......	1,3	931	44,1	34,6	9,5	39,3	0,187	7,33	6,80
7......	0,8	969	58,2	49,1	9,1	53,6	0,212	11,39	10,50

Observations. — Rapport moyen des vitesses calculées aux vitesses observées $= \frac{1}{1,036}$.

Expériences de vérification. $X = \dfrac{\log \dfrac{\varepsilon_1(\alpha + \beta\varepsilon_2)}{\varepsilon_2(\alpha + \beta\varepsilon_1)}}{\alpha \log e}$.

Nos.	P_1.	P_2.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	Temps calculé.	Temps observé.
							s	s
1...........	830	960	1005	12,6	49,1	36,5	9,13	9,00
2...........	//	//	1014	15,0	51,2	36,2	7,65	7,89
3...........	//	//	1022	17,1	53,0	35,9	7,05	7,10
4...........	//	//	1026	18,2	53,8	35,6	6,77	6,73
5...........	//	//	1028	18,7	54,3	35,6	6,56	6,58

Observations. — La température de l'enceinte était de 9°,1; la pression atmosphérique de 770 millimetres.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec dans une enceinte cylindrique de fonte, noircie au noir de fumée, de 200 *millimètres de diamètre et* 400 *millimètres de hauteur.*

Nos	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	*a*.	*v* observée.	*v* calculée.
	s	mm	o	o		o		o	
XIVe Série. — 35 expériences.									
$P_1 = 837^{mm}$, $P_2 = 858^{mm}$.									
Température de l'enceinte : 9°,9.									
1......	9,2	869	10,4	3,6	6,8	7,0	0,115	0,81	0,84
2......	7,5	873	11,6	4,8	6,8	8,2	0,116	0,95	1,01
3......	5,9	879	13,5	6,7	6,8	10,1	0,117	1,19	1,27
4......	4,7	885	15,3	8,6	6,7	12,0	0,123	1,47	1,55
5......	3,0	899	19,6	12,9	6,7	16,3	0,139	2,27	2,21
6......	2,0	916	24,4	17,9	6,5	21,1	0,148	3,12	3,03
7......	1,4	951	33,9	27,6	6,3	30,8	0,155	4,77	4,90
8......	0,9	993	44,4	38,4	6,0	41,4	0,161	6,68	7,29
9......	0,7	1019	50,4	44,6	5,8	47,5	0,175	8,30	8,83

Observations. — Les vitesses calculées répondent au cas du réchauffement de l'air dans une enceinte nue : elles servent de termes de comparaison.

XVe Série. — 20 expériences.

$P_1 = 824^{mm}$, $P_2 = 845^{mm}$.

Température de l'enceinte : 9°,9.

1......	2,3	898	23,3	16,7	6,6	20,0	0,149	2,98	2.84
2......	1,8	911	27,1	20,6	6,5	23,9	0,152	3,64	3,55
3......	1,3	935	33,6	27,2	6,4	30,4	0,161	4,90	4,82
4......	0,8	980	45,0	38,9	6,1	42,0	0,181	7,61	7,45

XVIe Série. — 15 expériences.

$P_1 = 831^{mm}$. $P_2 = 852^{mm}$.

Température de l'enceinte : 10°,3.

1......	1,5	938	32,3	26,0	6,3	29,1	0,145	4,21	4,53
2......	1,0	980	43,0	37,0	6,0	40,0	0,152	6,07	6,96
3......	0,6	1026	53,8	48,0	5,8	50,9	0,190	9,68	9,73

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec et anisé, dans une enceinte cylindrique de fonte, noircie au noir de fumée, de 200 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.

XVIIe Série. — 31 expériences.

$P_1 = 822^{mm}$, $P_2 = 843^{mm}$.

Température de l'enceinte : 10°,3.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
	s	mm	o		o	o		o		
1..	4,4	869	15,3	8,5	6,8	11,9	0,134	1,59	1,53	0,96
2..	3,5	878	18,1	11,3	6,8	14,7	0,134	1,97	1,96	1,00
3..	2,5	895	23,1	16,4	6,7	19,8	0,136	2,69	2,79	1,04
4..	2,0	909	27,1	20,6	6,5	23,8	0,138	3,29	3,52	1,07
5..	1,5	931	33,1	27,8	6,3	30,0	0,142	4,27	4,74	1,11
6..	1,3	946	37,1	30,8	6,3	33,95	0,143	4,86	5,57	1,14
7..	1,2	956	39,7	33,5	6,2	36,6	0,148	5,41	6,16	1,14

Observations. — Les vitesses calculées répondent au cas de l'air pur se réchauffant dans une enceinte nue : elles servent de termes de comparaison. — ρ représente le rapport des vitesses calculées aux vitesses observées.

XVIIIe Série. — 10 expériences.

$P_1 = 822^{mm}$, $P_2 = 843^{mm}$.

Température de l'enceinte : 10°,6.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	1,4	934	34,0	27,6	6,4	30,8	0,149	4,59	4,90	1,07
2..	1,2	950	38,2	31,9	6,3	35,0	0,150	5,26	5,80	1,10
3..	1,0	968	42,8	36,6	6,2	39,7	0,156	6,21	6,88	1,11

XIXe Série. — 12 expériences.

$P_1 = 823^{mm}$, $P_2 = 844^{mm}$.

Température de l'enceinte : 11°,7.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1 .	0,8	992	48,5	42,4	6,1	45,5	0,166	7,58	8,32	1,09
2..	0,7	1005	51,5	45,6	5,9	48,5	0,174	8,43	9,09	1,08
3..	0,5	1030	58,2	52,4	5,8	55,3	0,210	11,61	10,98	0,94

Observations. — Valeur moyenne de ρ : 1,07.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec, dans une enceinte cylindrique en fonte, de 125 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

XXe Série. — 13 expériences.

$P_1 = 811^{mm}$, $P_2 = 835^{mm}$.

Température de l'enceinte : 7°,6.

Nos.	Temps.	P_f.	ϑ_1.	ε_2	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
	s	mm	o	o	o	o				
1..	7,5	844	11,0	3,0	8,0	7,0	0,173	1,21	0,85	1,42
2..	3,2	861	16,3	8,5	7,8	12,4	0,203	2,52	1,61	1,56
3..	1,9	887	24,0	16,4	7,6	20,2	0,200	4,05	2,87	1,40

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule $v = (0,11 + 0,0016\,\varepsilon)\varepsilon$ trouvée pour le cylindre de 200 millimètres.

XXIe Série. — 34 expériences.

$P_1 = 824^{mm}$. $P_2 = 848^{mm}$.

Température de l'enceinte : 8°,1.

Nos.	Temps.	P_f.	ϑ_1.	ε_2	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	5,0	863	12,7	4,9	7,8	8,8	0,190	1,68	1,09	1,53
2..	4,0	868	14,3	6,5	7,8	10,3	0,197	2,03	1,30	1,55
3..	3,3	873	15,8	8,1	7,7	11,9	0,202	2,41	1,53	1,56
4..	2,7	880	17,9	10,2	7,7	14,0	0,208	2,91	1,85	1,56
5..	2,0	892	21,4	13,9	7,5	17,6	0,216	3,80	2,43	1,56
6..	1,5	904	24,9	17,4	7,5	21,1	0,239	5,04	3,03	1,66
7..	1,0	923	30,1	22,8	7,3	26,4	0,252	6,67	4,02	1,65

XXIIe Série. — 32 expériences.

$P_1 = 809^{mm}$, $P_2 = 833^{mm}$.

Température de l'enceinte : 8°,4.

Nos.	Temps.	P_f.	ϑ_1.	ε_2	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	2,5	871	20,0	12,3	7,7	16,1	0,194	3,13	2,19	1,43
2..	2,0	880	22,7	15,0	7,7	18,8	0,207	3,89	2,63	1,47
3 .	1,5	892	26,2	18,6	7,6	22,4	0,228	5,12	3,27	1,56
4..	1,25	901	28,7	21,2	7,5	24,9	0,242	6,03	3,73	1,61
5..	1,1	912	31,8	24,4	7,4	28,1	0,251	7,06	4,35	1,62
6..	1,0	926	35,6	28,2	7,4	31,9	0,233	7,43	5,14	1,44
7..	0,8	965	45,4	38,5	6,9	41,9	0,226	9,47	7,42	1,28

XXIIIe Série. — 22 expériences.

$P_1 = 803^{mm}$, $P_2 = 826^{mm}$.

Température de l'enceinte : 8°,5.

Nos.	Temps.	P_f.	ϑ_1.	ε_2	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	5,0	841	12,7	5,0	7,7	8,8	0,186	1,64	1,09	1,50
2..	3,5	850	15,6	7,9	7,5	11,7	0,194	2,27	1,51	1,50
3..	2,5	861	18,9	11,4	7,5	15,1	0,202	3,05	2,02	1,50
4..	1,8	875	23,1	15,7	7,4	19,4	0,215	4,16	2,74	1,52

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	ν observée.	ν calculée.	ρ.

XXIVe Série. — 22 expériences.

$P_1 = 811^{mm}$. $P_2 = 841^{mm}$

Température de l'enceinte : 8°,8.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	observée.	calculée.	ρ.
	s	mm	o	o		o				
1..	1,9	895	26,4	17,0	9,4	21,7	0,232	5,03	3,14	1,59
2..	1,5	907	29,8	20,5	9,3	25,1	0,249	6,26	3,77	1,66
3..	1,25	922	33,9	24,7	9,2	29,3	0,253	7,42	4,60	1,60
4..	1,15	936	37,6	28,6	9,0	33,1	0,249	8,23	5,39	1,52

XXVe Série. — 28 expériences.

$P_1 = 792^{mm}$, $P_2 = 831^{mm}$.

Température de l'enceinte : 8°,8.

1..	3,0	871	25,5	12,9	12,6	19,2	0,219	4,20	2,70	1,55
2..	2,3	883	29,0	16,6	12,4	22,8	0,232	5,30	3,34	1,57
3..	1,4	926	40,8	28,9	11,9	34,8	0,246	8,57	5,77	1,48
4..	1,0	964	50,3	38,9	11,4	44,6	0,257	11,46	8,09	1,41
5..	0,65	990	56,3	45,2	11,1	50,7	0,313	15,83	9,69	1,63

XXVIe Série. — 14 expériences.

$P_1 = 797^{mm}$, $P_2 = 820^{mm}$.

Température de l'enceinte : 8°,9.

1..	0,95	930	40,3	33,3	7,0	36,8	0,212	7,81	6,21	1,26
2..	0,6	961	47,1	41,3	6,8	44,2	0,229	10,12	7,99	1,27
3..	0,5	982	53,1	46,6	6,5	49,8	0,261	13,0	9,45	1,37

XXVIIe Série. — 36 expériences.

$P_1 = 799^{mm}$. $P_2 = 822^{mm}$.

Température de l'enceinte : 10°,0.

1..	4,5	840	13,8	6,1	7,7	9,9	0,176	1,74	1,25	1,39
2..	3,5	847	16,0	8,4	7,6	12,6	0,186	2,33	1,64	1,42
3..	2,5	857	19,1	11,5	7,6	15,3	0,203	3,10	2,06	1,50
4..	1,7	876	24,9	17,4	7,5	21,1	0,211	4,45	3,03	1,46
5..	1,25	900	31,7	24,5	7,2	28,1	0,215	6,03	4,35	1,38
6..	0,9	924	38,3	31,2	7,1	34,7	0,228	7,91	5,74	1,37
7..	0,6	978	51,8	45,1	6,7	48,4	0,251	12,13	9,07	1,33

Expériences de vérification. $X = \frac{\log \frac{\varepsilon_1(\alpha + \beta\varepsilon_2)}{\varepsilon_2(\alpha + \beta\varepsilon_1)}}{1,48\alpha \log e}$.

Nos.	P_1.	P_2.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	Temps observé.	Temps calculé.
			Moyenne des valeurs de $\rho = 1,483$.					
	mm	mm	mm	°	°	°	s	s
1	811	994	1006	54,6	3,4	51,2	14,1	13,6
2	"	"	1014	56,4	5,6	50,8	10,4	10,8
3	"	"	1017	57,0	6,4	50,6	10,0	10,1
4	"	"	1045	63,0	13,7	49,3	6,2	6,4

Observations. — La température de l'enceinte était de 8°,8, la pression atmosphérique de 756 millimètres.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m,	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
			XXVIIe Série (*bis*). — 38 expériences. $P_1 = 814^{mm}$, $P_2 = 831^{mm}$. Température de l'enceinte : 100°,0.							
	s	mm	°	°		°				
1..	3,0	848	14,95	7,5	7,4	11,2	0,230	2,58	2,12	1,22
2..	2,3	855	17,9	10,5	7,4	14,2	0,232	3,29	2,79	1,18
3..	1,7	865	22,0	14,7	7,3	18,4	0,237	4,36	3,80	1,15
4..	1,45	870	24,0	16,7	7,3	20,4	0,242	4,94	4,54	1,09
5..	1,0	885	29,9	22,8	7,1	26,4	0,271	7,15	5,95	1,20
6..	0,75	900	35,5	28,6	6,9	32,1	0,272	8,73	7,67	1,14

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule $v = 1,48(0,11 + 0,0016\varepsilon)\varepsilon$ trouvée pour le cylindre de 125 millimètres.

ρ moyen = 1,16.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec dans une enceinte cylindrique en fonte, revêtue de carton, de 125 *millimètres de diamètre et* 400 *millimètres de hauteur.*

XXVIIIe Série. — 27 expériences.

$P_1 = 814^{mm}$, $P_2 = 831^{mm}$.

Température de l'enceinte : 9°,4.

1..	6,5	840	17,8	12,3	5,5	15,0	0,057	0,85	2,97	0,44
2..	4,5	846	19,7	14,2	5,5	16,9	0,073	1,23	3,43	
3..	3,7	850	21,0	15,5	5,5	18,2	0,082	1,49	3,75	
4..	2,7	858	23,4	18,0	5,4	20,7	0,097	2,01	4,38	
5..	1,6	873	27,8	22,5	5,3	25,1	0,128	3,22	5,58	

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule $v = 1,48(0,11 + 0,0016\varepsilon)\varepsilon$, trouvée pour le petit cylindre.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ

XXIXe Série. — 22 expériences.

$P_1 = 818^{mm}$, $P_2 = 856^{mm}$.

Température de l'enceinte : 9°,4.

	s	mm	o	o	o	o				
1..	9,5	866	24,5	12,5	12,0	18,5	0,071	1,31	3,82	0,47
2..	6,7	875	27,2	15,3	11,9	21,2	0,086	1,82	4,51	
3..	4,5	885	30,1	18,3	11,8	24,2	0,110	2,67	5,33	
4..	3,2	895	32,9	21,3	11,6	27,1	0,136	3,68	6,15	

Observations. — Rapport moyen des 59 expériences : 0,457.

Expériences faites sur le refroidissement de l'air sec, dans le même cylindre, revêtu de carton.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.

XXXe Série. — 12 expériences.

$P_1 = 717^{mm}$. $P_2 = 739^{mm}$.

Température de l'enceinte : 9°,9.

1..	6,0	706	13,2	4,4	8,8	8,8	0,183	1,61	1,52	1,06
2..	4,4	701	15,3	6,4	8,8	10,9	0,198	2,14	2,03	1,05
3..	2,8	693	18,7	9,7	9,2	14,2	0,229	3,25	2,79	1,16

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule

$v = 1,48(0,11 + 0,0016\,\varepsilon)\,\varepsilon$. $\rho = 1,09$.

Expériences faites sur le refroidissement de l'air sec dans le même cylindre non revêtu de carton.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.

XXXIe Série. — 12 expériences.

$P_1 = 718^{mm}$, $P_2 = 740^{mm}$.

Température de l'enceinte : 10,2.

1..	5,0	706	13,6	4,8	8,8	9,2	0,208	1,92	1,70	1,13
2..	3,6	700	16,1	7,2	8,9	11,6	0,223	2,60	2,21	1,17
3..	2,5	692	19,6	10,6	9,0	15,1	0,246	3,71	3,00	1,23

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule

$v = 1,48(0,11 + 0,0016\,\varepsilon)\,\varepsilon$. $\rho = 1,17$.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec (par détente lente) dans une enceinte cylindrique en fonte alésée, de 200 *millimètres de diamètre et* 400 *millimètres de hauteur.*

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	*a*.	v observée.	v calculée.

XXXIIe Série. — 23 expériences.

$P_1 = 812^{mm}$. $P_2 = 832^{mm}$.

Température de l'enceinte : 19°,0.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	*a*.	v observée.	v calculée.
	s	mm	o	o	o	o			
1......	8,5	852	13,8	6,9	6,9	10,3	0,081	0,84	1,30
2......	6,6	858	15,7	8,9	6,8	12,3	0,086	1,06	1,59
3......	5,1	868	18,9	12,2	6,7	15,5	0,086	1,34	2,09
4......	4,8	871	19,9	13,1	6,7	16,5	0,087	1,43	2,25
5......	4,2	876	21,4	14,7	6,7	18,0	0,089	1,61	2,50
6......	3,3	887	24,7	18,2	6,5	21,4	0,092	1,97	3,09
7......	2,8	898	28,0	21,5	6,5	24,7	0,099	2,45	3,69

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule

$$v = 0,11\,\varepsilon + 0,0016\,\varepsilon^2,$$

établie pour ce cylindre en détente rapide.

Rapport moyen : 0,65.

XXXIIIe Série. — 25 expériences.

$P_1 = 814^{mm}$, $P_2 = 834$.

Température de l'enceinte : 100°,04.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	*a*.	v observée.	v calculée.
1......	7,0	852	16,6	7,9	8,7	12,2	0,106	1,29	1,58
2......	6,0	857	19,1	10,4	8,7	14,7	0,107	1,57	1,96
3......	5,0	862	20,8	12,1	8,7	16,4	0,108	1,77	2,23
4......	4,0	870	24,6	16,0	8,6	20,3	0,110	2,23	2,89
5......	3,0	885	29,7	21,3	8,4	25,5	0,111	2,83	3,84
6......	2,0	906	37,9	29,7	8,2	38,8	0,125	4,75	6,68

Observations. — Rapport moyen : 0,75.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec (par détente lente) dans une enceinte cylindrique en fonte alésée, de 125 *millimètres de diamètre et* 400 *millimètres de hauteur.*

XXXIVe Série. — 24 expériences.

$P_1 = 775^{mm}$. $P_2 = 810^{mm}$.

Température de l'enceinte : 14°,2.

Nos.	Temps.	P_f	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	*a*.	v observée.	v calculée.
1......	8,5	819	15,4	3,2	12,2	9,3	0,186	1,74	1,72
2......	7,0	822	16,4	4,2	12,2	10,3	0,195	2,00	1,93
3......	5,9	826	17,7	5,6	12,1	11,6	0,196	2,28	2,21
4......	5,0	830	19,0	6,9	12,1	13,0	0,202	2,86	2,62
5......	4,2	835	20,6	8,6	12,0	14,6	0,208	3,04	2,88

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule

$$v = 1,48\,(0,11\,\varepsilon + 0,0016\,\varepsilon^2)$$

établie pour ce cylindre, en détente rapide.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec (par détente lente) dans une enceinte cylindrique en fonte alésée, de 125 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

XXXVe Série. — 12 expériences.

$P_1 = 566^{mm}$, $P_2 = 575^{mm}$, $T = 14°,4$.

Pression moyenne : 570^{mm}.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
	s	mm	o	o		o				
1..	6,8	577,7	5,85	1,4	4,45	3,6	0,209	0,75	0,62	1,20
2..	3,9	582	7,9	3,5	4,4	5,7	0,209	1,20	1,01	1,19
3..	2,7	587	10,3	6,1	4,2	8,2	0,192	1,58	1,49	1,06

Observations. — Les vitesses calculées sont données par la formule

$$v = 1,48(0,11\varepsilon + 0,0016\varepsilon^2). \quad \rho = 1,15.$$

XXXIVe Série. — Pression moyenne : 792^{mm}. (*Voir* ci-dessus.)

Les résultats de cette série prouvent que les vitesses correspondantes à cette pression en détente lente répondent à la formule

$$v = 1,48(0,11\varepsilon + 0,0016\varepsilon^2).$$

XXXVIe Série. — 18 expériences.

$P_1 = 1394^{mm}$, $P_2 = 1403^{mm}$, $T = 14°,6$.

Pression moyenne : 1398^{mm}.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	1,5	1436	8,4	6,6	1,8	7,5	0,161	1,21	1,35	0,90
2..	1,0	1499	10,9	9,1	1,8	10,0	0,180	1,80	1,86	0,97
3..	0,9	1457	12,4	10,6	1,8	11,5	0,179	2,06	2,18	0,94

Observations. — Valeur moyenne de $\rho = 0,94$.

XXXVIIe Série. — 20 expériences.

$P_1 = 1548^{mm}$, $P_2 = 1556^{mm}$, $T = 14°,7$.

Pression moyenne : 1552^{mm}.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	1,8	1580	6,4	4,95	1,45	5,7	0,139	0,81	1,00	0,81
2..	1,05	1595	9,04	7,6	1,4	8,3	0,165	1,37	1,51	0,91
3..	0,9	1600	9,9	8,5	1,4	9,2	0,169	1,56	1,70	0,92
4..	0,7	1612	11,96	10,54	1,4	11,2	0,180	2,02	2,12	0,95

Observations. — Valeur moyenne de $\rho = 0,90$.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.

XXXVIIIe SÉRIE. — 22 expériences.

$P_1 = 1615^{mm}$, $P_2 = 1623^{mm}$, $T = 15°,1$.

Pression moyenne : 1620^{mm}.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	2,4	1640	4,4	3,0	1,4	3,7	0,159	0,59	0,63	0,94
2..	1,4	1655	6,94	5,56	1,4	6,2	0,158	0,98	1,10	0,90
3..	1,2	1660	7,8	6,4	1,4	7,3	0,165	1,20	1,31	0,92
4..	0,9	1672	9,8	8,4	1,4	9,1	0,171	1,56	1,67	0,93

Observations. — Valeur moyenne de ρ = 0,93.

XXXIXe SÉRIE. — 20 expériences.

$P_1 = 1637^{mm}$. $P_2 = 1645^{mm}$. $T = 14°,0$.

Pression moyenne : 1641^{mm}.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	2,3	1665	4,82	3,45	1,37	4,1	0,145	0,60	0,71	0,85
2..	1,2	1681	7,5	6,13	1,37	6,8	0,168	1,14	1,22	0,93
3..	0,95	1690	9,0	7,63	1,36	8,3	0,173	1,44	1,51	0,95
4..	0,7	1705	11,4	10,1	1,30	10,75	0,175	1,87	2,02	0,92

Observations. — Valeur moyenne de ρ = 0,91.

XLe SÉRIE. — 16 expériences.

$P_1 = 2800^{mm}$, $P_2 = 2812^{mm}$, $T = 14°,4$.

Pression moyenne : 2806^{mm}.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1..	3,0	2834	3,4	2,2	1,2	2,8	0,145	0,41	0,47	0,87
2..	1,9	2849	4,9	3,7	1,2	4,3	0,148	0,63	0,74	0,84
3..	1,3	2868	6,75	5,56	1,2	6,2	0,149	0,92	1,10	0,83

Observations. — Valeur moyenne de ρ = 0,85.

Expériences faites sur le réchauffement de l'air sec (par détente lente), dans une enceinte cylindrique en fonte alésée, de 200 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

XLIe SÉRIE. — 26 expériences.

Pression moyenne : 2509^{mm}.

Nos.	Temps.	P_1.	P_2.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	a.	v observée.	v calculée.	ρ.
1.....	s 5,6	2520	2552	2592	o 8,2	o 4,6	3,6	6,4	0,109	0,70	0,50	1,40
2.....	3,7	2483	2515	2580	10,9	7,3	3,6	9,1	0,109	0,99	0,66	1,50
3.....	2,8	2519	2551	2637	12,9	9,4	3,5	11,1	0,113	1,25	0,81	1,54

Observations. — Les vitesses calculées sont obtenues par la formule

$$v = 0,65\,(0,11\,\varepsilon + 0,0016\,\varepsilon^2).$$

Expériences faites sur le réchauffement de l'acide sulfureux (par détente lente) dans une enceinte cylindrique en fonte alésée, de 200 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

XLIIe SÉRIE. — 28 expériences.

$P_1 = 831^{mm}$, $P_2 = 853^{mm}$.

Température de l'enceinte : 9°,0.

N^{os}.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	τ_m.	a.	ρ observée.	ρ calculée.	ρ.
	s	mm	o	o	o	o					
1....	13,0	868	11,5	4,7	6,8	8,1	+ 0,9	0,069	0,56	1,00	0,56
2....	11,7	870	12,0	5,3	6,7	8,6	+ 0,3	0,070	0,60	1,06	0,56
3....	10,0	874	13,2	6,5	6,7	9,8	— 0,8	0,071	0,69	1,23	0,56
4....	9,0	878	14,4	7,7	6,7	11,0	— 2,0	0,070	0,76	1,40	0,54
5....	8,0	855,5	16,6	9,9	6,7	13,5	— 4,2	0,062	0,84	1,78	0,47
6....	7,55	890	17,8	11,2	6,6	14,5	— 5,6	0,061	0,88	1,93	0,45
7....	7,0	902	21,2	14,6	6,6	17,9	— 8,9	0,053	0,95	2,44	0,38
8....	6,8	910	23,3	16,8	6,5	20,0	— 11,0	0,048	0,96	2,84	0,33

Observations. — Les vitesses calculées sont celles de l'air dans les mêmes conditions.

Expériences faites sur le réchauffement de l'acide sulfureux (par détente lente) dans une enceinte cylindrique en fonte alésée, de 125 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

XLIIIe SÉRIE. — 27 expériences.

$P_1 = 819^{mm}$, $P_2 = 831^{mm}$.

Température de l'enceinte : 14°,8.

N^{os}.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	τ_m.	a.	ρ observée.	ρ calculée.	ρ.
	s	mm	o	o	o	o					
1....	6,0	845	8,46	4,55	3,9	6,5	+ 8,3	0,103	0,67	1,15	0,58
2....	3,8	855	11,6	7,7	3,9	9,6	+ 5,2	0,106	1,02	1,78	0,57
3....	3,0	863	14,0	10,2	3,8	12,1	+ 2,7	0,106	1,28	2,31	0,55
4....	2,7	874	17,3	13,5	3,8	15,4	— 0,6	0,091	1,41	3,06	0,46

Observations. — Les vitesses calculées sont celles de l'air dans les mêmes conditions.

XLIVe SÉRIE. — 28 expériences.

$P_1 = 805^{mm},5$. $P_2 = 820^{mm},5$.

Température de l'enceinte : 99°,6.

N^{os}.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	τ_m.	a.	ρ observée.	ρ calculée.	ρ.
1....	6,8	826	8,5	2,0	6,5	5,2	+ 94,4	0,213	1,11	0,86	1,29
2....	4,1	830	10,2	3,7	6,5	6,9	+ 92,7	0,216	1,49	1,24	1,20
3....	3,4	835	12,3	5,85	6,45	9,1	+ 90,5	0,219	1,99	1,67	1,20
4....	2,5	841	14,8	8,4	6,4	11,6	+ 88,0	0,226	2,63	2,22	1,19

Expériences faites sur le réchauffement du protoxyde d'azote (par détente rapide) dans une enceinte cylindrique de fonte alésée, de 200 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur.

XLVe SÉRIE. — 25 expériences.

$P_1 = 837^{mm}$. $P_2 = 859^{mm}$.

Température de l'enceinte : 7°,6.

Nos.	Temps.	P_f.	ε_1.	ε_2.	Δ.	ε_m.	τ_m.	a.	v observée.	v calculée.
	s	mm	°	°		°				
1.........	14,5	871	10,9	3,9	7,0	7,4	+ 0,2	0,071	0,52	0,90
2.........	10,3	875	12,1	5,1	7,0	8,6	— 1,0	0,084	0,72	1,06
3.........	7.9	880	13,7	6,7	7,0	10,2	— 2,6	0,090	0,92	1,29
4.........	7,0	883	14,6	7,6	7,0	11,1	— 3,5	0,093	1,03	1,42
5.........	6,0	887	15,8	8,8	7,0	12,3	— 4,7	0,098	1,20	1,59
6.........	5,0	892	17,2	10,3	6,9	13,7	— 6,1	0,104	1,43	1,81
7.........	4,0	901	19,9	13,0	6,9	16,4	— 8,8	0,106	1,74	2,23
8.........	3,1	913	23,3	16,5	6,8	19,9	— 12,3	0,113	2,25	2,82
9.........	2,5	924	26,3	19,7	6,6	23,0	— 15,4	0,116	2,66	3,38
10.........	2,05	938	30,1	23,5	6,6	26,8	— 19,2	0,120	3,23	4,10
11.........	1,5	987	42,5	36,3	6,2	39,4	— 31,8	0,105	4,14	6,82

Observations. — La vitesse calculée est celle de l'air dans les mêmes conditions.

TRACÉ GRAPHIQUE.

LÉGENDE.

La Planche III présente aux yeux graphiquement les résultats de ces nombreuses expériences; voici la correspondance des courbes et des séries :

Courbe I. — Opérations faites dans le cylindre de 200 millimètres sur le réchauffement de l'air pur et sec : séries I à XIII.

Courbe II. — Opérations faites dans le cylindre de 125 millimètres sur le réchauffement de l'air pur et sec : séries XX à XXVII.

Courbe III. — Opérations faites dans le cylindre de 125 millimètres sur le refroidissement de l'air pur et sec : série XXXI.

Courbe IV. — Opérations faites dans les mêmes conditions que pour la courbe I, mais en détente lente : série XLI.

Courbe V. — Opérations faites dans le cylindre de 200 millimètres sur l'acide sulfureux, l'enceinte étant à 9 degrés : série XLII.

Courbe VI. — Mêmes opérations dans le même cylindre, à 99°,6 : série XLIV.

Courbe VII. — Mêmes opérations dans le cylindre de 200 millimètres sur le protoxyde d'azote, l'enceinte étant à 7°,6 : série XLV.

J'ai mis en évidence la valeur relative des premières séries en en calculant le *poids*.

Ce mot a besoin d'être défini, car il a été employé dans des acceptions diverses.

Une expérience répétée un grand nombre de fois, dans des conditions aussi identiques que possible, donne généralement des résultats différents; ce défaut de concordance est dû aux erreurs inhérentes à l'observation et aux erreurs accidentelles de lecture, d'inscription, etc.; ces dernières sont inévitables. La valeur qui se rapproche le plus de la valeur exacte inconnue est la moyenne arithmétique des valeurs données par l'expérience; en multipliant les observations, la moyenne s'approche indéfiniment de la valeur véritable, et l'on démontre dans le calcul des probabilités [1] que le module de précision est égal à

$$\sqrt{\frac{n}{2\Sigma e^2}},$$

n étant le nombre des observations et e l'erreur.

Les auteurs allemands ont introduit la considération d'une *erreur moyenne* E, égale à la racine carrée de la moyenne arithmétique entre les carrés de toutes les erreurs,

$$E = \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{n}}$$

et ils appellent *poids* de cette erreur moyenne l'inverse du carré de E

$$\pi = \frac{1}{E^2} = \frac{n}{\Sigma e^2}.$$

Cette appellation m'a paru très-commode, et je l'ai appliquée à représenter la valeur relative de quelques séries d'expériences, que je voulais comparer entre elles.

---

(1) *Dictionnaire des Mathématiques appliquées*, par H. Sonnet, article Erreur.

Plus l'erreur moyenne est faible, plus l'ensemble des observations est satisfaisant, et plus la série a de valeur. L'erreur d'une observation sera, dans le cas présent, la différence qui existe entre le temps observé et l'ordonnée de la courbe qui correspond à la même pression. Mais cette erreur est d'autant plus grave par ses conséquences que le temps x observé est plus court; c'est donc l'erreur relative $\frac{e}{x}$ qu'il faut introduire dans le calcul du poids de l'erreur moyenne :

$$\pi = \frac{n}{\Sigma \frac{e^2}{x^2}}.$$

Or la valeur d'une série croît à mesure que l'erreur diminue; le poids d'une série peut donc être représenté justement par l'inverse de ce poids π, soit Π,

$$\Pi = \frac{\Sigma \frac{e^2}{x^2}}{n}.$$

Nous appellerons Π le *poids de la série :* c'est l'inverse du poids de l'erreur moyenne relative.

Enfin, pour simplifier le calcul de cette somme $\Sigma \frac{e^2}{x^2}$, j'ai remplacé $\Sigma \frac{e^2}{x^2}$ par $\frac{\Sigma e^2}{\frac{x_1^2 + x_2^2}{2}}$, x_1 et x_2 étant les temps le plus long et le plus court observés dans une série.

Le poids des séries ainsi défini est donc égal à

$$\frac{2 \Sigma e^2}{n(x_1^2 + x_2^2)}.$$

Cette définition est arbitraire, mais les considérations sur lesquelles elle repose sont admises d'ailleurs, et le résultat permet de comparer entre elles des séries d'expériences

et de leur attribuer la valeur relative qu'elles méritent. L'examen de la valeur du poids de chaque série m'a guidé dans le calcul des constantes, dans la formule empirique qui relie les excès aux temps.

VII. — Discussion des résultats.

J'ai établi précédemment, par des considérations théoriques, que la fonction qui représente les variations de la vitesse de réchauffement d'un gaz, au-dessus de son point critique, sous l'action des parois, devait être de la forme

$$v = \frac{1}{DC}, \ \varphi\left(\varepsilon, K, \frac{S}{V}\right), \ f(P, M),$$

si l'action du rayonnement était négligeable devant l'action de contact.

Il était donc urgent de rechercher tout d'abord si cette hypothèse était conforme à l'expérience, et cette question devait être le premier objet de nos investigations.

Mais comment la résoudre, si nous n'établissons d'abord une base de comparaison?

Il nous faut donc déterminer une relation générale entre les vitesses et les excès, dans un cas que nous considérerons comme normal : ce sera l'effet thermique des parois d'un cylindre de 200 millimètres de diamètre et 400 millimètres de hauteur, sur l'air sec, sous une pression moyenne de 837 millimètres, à une température moyenne de 7 degrés, le refroidissement de l'air étant obtenu par une détente brusque.

La loi des excès ressortira naturellement de cette étude.

1° *Influence des excès de température.*

Les séries I, II, III, IV et V présentent les résultats de 134 expériences dirigées vers ce but.

Les vitesses observées peuvent être reliées empirique-

ment par la formule

$$v = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^2,$$

dans laquelle $\alpha = 0{,}11$ et $\beta = 0{,}0016$. La comparaison des vitesses observées et des vitesses calculées permet de se rendre compte que cette relation représente les valeurs de v avec une approximation très-satisfaisante : les différences n'atteignent pas $0^\circ{,}1$ jusqu'à des excès de 45 degrés.

Appliquant cette formule au calcul des vitesses qui correspondent à des excès croissant en progression géométrique de raison 2, nous pouvons construire le tableau suivant :

ε	v_0	Rapports.	Rapport moyen.
5°	0,59	5 à 10 = 2,14	
10	1,26	10 à 20 = 2,25	
15	2,01	15 à 30 = 2,36	2,30
20	2,84	20 à 40 = 2,45	
30	4,74		
40	6,96		

Ces résultats sont figurés graphiquement par la courbe I, *Pl. III*.

Dulong et Petit, discutant de même les résultats de l'expérience, avaient trouvé que, si les excès croissent comme les termes d'une progression géométrique dont la raison est 2, les pouvoirs refroidissants de l'air croissent eux-mêmes suivant une progression géométrique dont la raison est 2,33.

Désignant par p et p' les pouvoirs refroidissants de l'air, correspondant à des excès ε et ε', liés par la relation $\varepsilon = 2^n\varepsilon'$, ils pouvaient écrire

$$p = (2,35)^n\, p',$$

d'où

$$\frac{\log \frac{p}{p'}}{\log \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}} = \frac{\log 2,35}{\log 2} = 1,233,$$

c'est-à-dire que les vitesses croissaient proportionnellement à la puissance 1,233 des excès.

MM. de la Provostaye et Desains, ayant repris ces expériences, confirmèrent l'exactitude de la loi. Mais, dans le cas des surfaces vitrées ou noircies, les écarts étaient assez considérables et « semblaient devenir arbitraires ». Ces savants opérateurs, si scrupuleux, crurent cependant pouvoir admettre encore une valeur moyenne, qui était égale à 1,230.

Les expériences des cinq séries que nous discutons ne sont pas non plus parfaitement concordantes, et elles semblent même indiquer que la raison de la progression croît avec les excès. Mais la moyenne des rapports est encore égale à 2,30 et elle conduit à adopter pour l'exposant de ε la valeur $\frac{\log 2,30}{\log 2} = 1,216$.

L'exemple de MM. de la Provostaye et Desains m'autorise, ce me semble, à accepter cette valeur moyenne, très-voisine de celle qui est admise, pour représenter le refroidissement d'un thermomètre. Le rapport $\frac{p}{\varepsilon^{1,216}}$ serait donc sensiblement constant jusqu'à 40 degrés d'excès, et, si nous représentons sa valeur par m, nous pourrions écrire

$$v = m\,\varepsilon^{1,216}.$$

2° *Influence du rayonnement de la paroi.*

Une base de comparaison étant établie, nous pouvons aborder cette grave question de la part relative qui est due au rayonnement et au contact, dans l'effet d'une paroi.

L'influence du rayonnement comprend celle du pouvoir émissif de la paroi, du pouvoir absorbant du gaz et des températures absolues. Des considérations théoriques m'ont conduit à admettre, *a priori*, que ces influences sont négligeables devant l'effet prédominant du contact : en interro-

geant les faits, nous établirons maintenant le bien-fondé de ces inductions.

Il était indiqué par le raisonnement que ces expériences devaient être faites dans le cylindre du plus grand diamètre, car l'absorption des radiations calorifiques traversant une lame de gaz est fonction de l'épaisseur de cette lame. Si α est le coefficient d'absorption du gaz, la quantité de chaleur arrêtée par cet écran, d'épaisseur e, est proportionnelle à α^e. L'effet dû au rayonnement croîtra par conséquent dans une certaine proportion avec le diamètre de l'enceinte.

Opérant donc dans le cylindre de 200 millimètres, il s'agissait de faire varier d'abord le pouvoir émissif de la paroi, puis le pouvoir absorbant du gaz.

Le pouvoir émissif de la fonte dressée et polie est faible : il devient maximum si on la revêt de noir de fumée. Or, recherchant dans les Mémoires qui traitent de ces questions la valeur exacte de ce pouvoir émissif, je constatai qu'il n'avait point été déterminé. Melloni n'en fait point mention, et MM. de la Provostaye et Desains n'ont pas répété sur la fonte les expériences qu'ils avaient entreprises sur les autres métaux. Mais ils rapportent, dans leur Mémoire *Sur le rayonnement de la chaleur* (1), que le pouvoir réflecteur d'une fonte, polie avec soin, est compris entre 0,74 et 0,75. On peut juger du degré de poli du miroir sur lequel ils opéraient par cette observation que « les images étaient grasses et peu distinctes ». En admettant que le pouvoir émissif soit rigoureusement le complément à l'unité du pouvoir réflecteur, il serait égal à 0,25 ; mais est-on autorisé à conclure pour la chaleur obscure de résultats obtenus manifestement en opérant sur la chaleur lumineuse ?

J'ai cru dès lors intéressant, sinon très-utile à la question que je traite, de déterminer directement le pouvoir

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 358 ; 1848.

émissif de la fonte dont était fait le cylindre : pour cela, j'ai employé la méthode même de MM. de la Provostaye et Desains.

Cette méthode repose sur l'emploi de diaphragmes à ouvertures graduées, qu'on substitue l'un à l'autre suivant le pouvoir relatif des corps à observer : le rapport des effets produits sur la pile par une même source, à travers deux ouvertures différentes du diaphragme, est constant, et il doit être déterminé à l'avance. En opérant avec deux sources d'intensités très-différentes, on arrive à obtenir des déviations presque égales, desquelles on peut néanmoins déduire le rapport des pouvoirs. Il est très-recommandé, par les auteurs de la méthode, de noircir l'écran diaphragmé vers la source, pour éviter des réflexions qui fausseraient les résultats.

Le diaphragme employé présentait deux ouvertures, donnant des déviations qui étaient de 1,63 à 1, pour des impulsions de l'aiguille moindres que 19 degrés.

Je fis couler un cube en fonte suivant le modèle Leslie : cette fonte se prêtait à un beau poli, sans qu'on parvînt toutefois à s'y mirer. Une des faces du cube fut polie de la sorte, l'autre simplement dressée : l'une ou l'autre face fut noircie durant le cours des expériences.

Voici les résultats obtenus :

Noir de fumée — O_1 — Moyenne de 7 opérations = 12°,8,
Fonte dressée — $O_{1,63}$ — Moyenne de 9 opérations = 12°,4.

Pouvoir de la fonte dressée :

$$\frac{12,4}{12,8.1,63} = 0,594.$$

Fonte dressée — O_1 — Moyenne de 9 opérations = 7°,6
Fonte polie — $O_{1,163}$ — Moyenne de 6 opérations = 8°,4

Pouvoir de la fonte polie :

$$\frac{8,4}{12,8.1,63} = 0,403;$$

Pouvoir relatif de la fonte dressée à la fonte polie :

$$\frac{8,4}{7,6.1,63} = 0,677.$$

On pouvait s'attendre à trouver à la fonte un pouvoir moindre, alors que celui du fer est de 0,108, mais il faut tenir compte de ce que le poli de la fonte n'est pas spéculaire.

Revenons à la question du rayonnement de la paroi : prenant pour valeur du pouvoir émissif la valeur 0,594 trouvée pour la fonte dressée (où s'aperçoit encore la trace de la lame et de l'outil), nous voyons que nous doublons presque son effet en la recouvrant de noir de fumée.

Or les résultats des expériences faites dans le cylindre noirci (séries XIV, XV et XVI) concordent avec les résultats des premières séries d'une manière assez satisfaisante pour nous convaincre que l'effet du rayonnement est nul dans les conditions de l'expérience, en détente brusque.

L'importance de la question exigeait une confirmation plus complète : je l'obtins en augmentant le pouvoir absorbant du gaz, sans changer sa nature, ni son état physique.

M. Tyndall a signalé le premier [1] l'effet exercé par les parfums sur la diathermancie des gaz. Le pouvoir absorbant de l'air, à la tension de 1 atmosphère, étant pris pour unité, il a constaté que l'odeur du patchouli l'augmentait 30 fois, celle de la lavande 60 fois, et celle de l'anis 372 fois.

Je tentai donc l'expérience sur de l'air anisé, dans le cylindre noirci au noir de fumée. Il suffisait, pour pénétrer l'air de cette odeur, d'ajouter à l'appareil de dessiccation une colonne remplie de petites boules de papier buvard, aromatisées par une goutte d'anis.

---

[1] *La Chaleur, mode de mouvement*, p. 330, édition française.

Les séries XVII, XVIII et XIX donnent les moyennes de 53 expériences faites de la sorte : chose étrange, la paroi possède un pouvoir émissif deux fois plus considérable, le gaz absorbe 372 fois plus de chaleur, et non-seulement la vitesse de réchauffement n'augmente pas, mais elle paraît même diminuée légèrement, si toutefois une variation de $\frac{1}{1,07}$ ne rentre pas dans les erreurs d'expérience. Je penche plutôt à attribuer cette diminution à une modification de capacité calorifique et de dilatabilité du gaz, changement très-faible, mais suffisant pour manifester son action dans les expériences délicates dont nous poursuivons l'examen.

Quoi qu'il en soit, ce résultat confirme l'hypothèse faite ci-dessus, que l'effet du rayonnement est négligeable devant l'action intense exercée par le contact de la paroi, et nous sommes justifiés à ne point tenir compte, ni du pouvoir émissif de la paroi, ni du pouvoir absorbant du gaz, dans les conditions spéciales où nous opérons, le refroidissement du gaz étant produit par une détente brusque.

Nous trouverons de même que l'influence de la température absolue de la paroi n'exerce qu'une influence négligeable sur le phénomène du réchauffement.

3° *Influence de la température de l'enceinte.*

L'effet du rayonnement est sensiblement nul ; il ne reste que l'effet de contact. Or Dulong et Petit ont démontré que les vitesses de refroidissement de leur thermomètre, dues au contact de l'air, sont indépendantes de la température de l'enceinte.

Voici de quelle manière ils expliquent le phénomène :

« La vitesse de refroidissement d'un corps, due au contact d'un gaz, dépend, pour un même excès de température, de la densité et de la température du fluide ; mais

cette dépendance est telle, que la vitesse du refroidissement reste la même, si la densité et la température du gaz changent de manière que l'élasticité reste constante. »

D'après les savants physiciens, la vitesse de refroidissement du thermomètre augmenterait donc autant avec la température du gaz qu'elle diminue avec sa densité : d'où résultent les valeurs constantes de la vitesse qu'ils ont observées à 20, 40, 60 et 80 degrés.

J'ai voulu comparer de 4,7 à 130 degrés les vitesses de réchauffement de l'air sec pour les mêmes excès de température : 320 expériences ont été faites dans le cylindre de 200 millimètres de diamètre, et 38 dans un autre cylindre de même hauteur et de 125 millimètres de diamètre. Les résultats de ces expériences sont consignés aux séries I à XIII et XXVII *bis*, et exposés synoptiquement dans le tableau suivant :

Nos	Séries.	Températures.	Vitesses.	
1.	IV..........	$8^{\circ},2$	1	Cylindre de 200^{mm}.
2.	VII.........	17,1	1,01	»
3.	X..........	45,5	1,06	»
4.	XI	65,0	1,02	»
5.	XII.........	99,4	1,05	»
6.	XXVII *bis*....	100,0	1,16	Cylindre de 125^{mm}.
7.	XII.........	130,0	1,09	Cylindre de 200^{mm}.

Il ressort de ces expériences que l'influence de la température de la paroi est peu sensible; on ne pourrait même rien conclure d'une variation de vitesse de 1 à 1,09, ou même à 1,16, si toutefois on ne voyait la vitesse croître régulièrement dans le même sens. Mais l'effet qui se manifeste ici est si faible, comparé à celui qu'il nous sera donné d'observer dans la suite, en opérant sur le gaz sulfureux (série XLIV), que je crois pouvoir conclure que dans les gaz permanents la vitesse de réchauffement sous l'action de la paroi est indépendante de la température de

l'enceinte. La forme de la fonction qui représente les variations de la vitesse devient dès lors

$$v = \frac{1}{DC}\varphi\left(\varepsilon, K, \frac{S}{V}\right) f(P, M).$$

Les résultats énoncés ci-dessus ont été obtenus en opérant par détente brusque. Nous verrons dans la suite l'importance considérable qu'il faut attacher au mode de détente : l'influence de la température deviendra plus sensible en détente lente, alors que l'air ne sera pas doué artificiellement de cette mobilité des molécules qui caractérise l'état parfait.

4° *Influence de la conductibilité de la paroi.*

La question paraît résolue par cette loi de Dulong et Petit : « L'air enlève, toutes choses égales d'ailleurs, la même quantité de chaleur aux surfaces vitreuses et métalliques. »

La conductibilité du verre est 215 fois moindre que celle de l'argent qui recouvrait le réservoir de leur thermomètre ; or, voici les résultats de leurs expériences :

	Vitesses observées.						Rapport.
Thermomètre vitré....	5,48	4,75	4,17	3,51	2,90	2,27	1
» argenté.	5,43	4,79	4,19	3,52	2,88	2,32	1,002

Les différences que présentent ces résultats sont très-faibles, et il a paru à Dulong et Petit qu'on les devait attribuer aux erreurs d'observation.

MM. de la Provostaye et Desains constatèrent des différences plus sensibles à l'avantage de la boule métallique.

	Vitesses observées.				Rapport.
Thermomètre vitré.....	0,0919	0,0769	0,0673	0,0382	1
» argenté..	0,0943	0,0797	0,0680	0,0391	1,03

Les valeurs de n dans l'expression $np^c t^{1,233}$ étaient ainsi modifiées :

Thermomètre vitré..... $n = 0,0003118$
» argenté... $n = 0,0003224$

L'inégalité de l'action refroidissante de l'air, suivant la conductibilité plus ou moins grande de la surface extérieure du thermomètre, est donc mise hors de doute.

Ce point devait être vérifié expérimentalement pour les gaz, et pour cela il suffisait de revêtir le cylindre de fonte d'une enveloppe de carton mince, et d'observer la vitesse de réchauffement de l'air dans ces conditions.

La diminution de vitesse a été considérable.

La conductibilité du carton est environ 651 fois moindre que celle de la fonte : la vitesse s'est trouvée fort amoindrie (ainsi que le prouvent les séries XXXVIII et XXXIX), dans le rapport de 0,44 à 1.

Ce fait n'a rien d'extraordinaire.

Il rentre dans l'hypothèse qu'avait émise Poisson qu'il peut exister une différence notable entre la température d'un corps et celle d'une couche mince conductrice appliquée sur lui. Un gaz moins chaud, se trouvant en contact de cette couche mince, en subit l'action et se réchauffe ; mais, si la couche conductrice perd plus de calorique qu'elle n'en peut emprunter par conductibilité au corps qu'elle recouvre, elle subira un abaissement de température à sa surface : l'excès de température diminuera donc, et la vitesse de réchauffement de même.

Il n'y a aucune raison pour que la loi des excès soit modifiée : l'expérience confirme cette vue.

5° *Influence de la forme et des dimensions de l'enceinte.*

En soumettant à l'expérience trois vases en fer-blanc, de forme et de volume différents, Dulong et Petit obser-

vèrent que la loi du refroidissement restait la même pour ces trois vases de figure différente ; mais les vitesses croissaient proportionnellement aux surfaces exposées au contact de l'air.

Dans mes expériences, j'ai déjà fait observer que le gaz est à la paroi ce que le thermomètre à réservoir liquide est à l'air ambiant : l'influence de la forme de l'enceinte doit donc s'exercer sur le gaz comme sur le thermomètre à mercure.

Les travaux les plus corrects et les plus concluants sont encore dus à MM. de la Provostaye et Desains ; mais les résultats qu'ils ont obtenus sont de nature à dérouter la sagacité de ceux qui voudraient trop approfondir ces questions de rayonnement et de transmission de la chaleur. Opérant tour à tour sur des ballons de 24 centimètres et de 15 centimètres de diamètre, ces habiles physiciens constatèrent que, sous une pression de 760 millimètres, la vitesse était légèrement plus faible dans le ballon de 15 que dans celui de 24 centimètres : elle était beaucoup plus faible dans un cylindre de 6 centimètres de diamètre et 20 de hauteur.

Mais, aux faibles pressions, le phénomène se modifie, « la loi se complique et change..., et l'une des manifestations les plus curieuses de cette altération de la loi consiste en une sorte d'indépendance qui s'établit, dans certaines limites, entre le pouvoir refroidissant et la pression ».

Péclet traita la question à son point de vue éminemment pratique [1] ; il étudia le refroidissement de sphères en laiton mince dont les diamètres étaient compris entre 5 et 30 centimètres, plusieurs cylindres dont les diamètres variaient de 3 à 30 centimètres, les hauteurs de 5 à 50, et enfin plusieurs vases rectangulaires.

---

(1) *Traité de la Chaleur, considérée dans ses applications,* par E. Péclet, 4e édition, 1878, p. 511 et suivantes.

Les quantités de chaleur perdues par le contact de l'air, dans ces diverses circonstances, se trouvèrent fort différentes : un cylindre de 5 centimètres de diamètre et 50 de hauteur, placé verticalement, perdait par heure et par mètre carré 1,1 fois plus que le cylindre de 20 centimètres de diamètre, les excès étant égaux. L'expérience était faite dans un cylindre de 80 centimètres de diamètre et 1 mètre de hauteur, de sorte que le volume d'air compris entre les deux cylindres disposés concentriquement fût toujours considérable.

Au point de vue spécial qui est le nôtre, ces expériences attestent l'action considérable de la forme et des dimensions de l'enceinte : l'exposé qui précède a eu de plus l'avantage de préparer suffisamment la solution de la question, pour nous permettre de devancer l'expérience pour établir une théorie de ces faits.

La conductibilité des gaz n'a encore pu être déterminée d'une façon tout à fait irrécusable : sauf pour l'hydrogène, elle est si faible, qu'il nous est défendu de la faire participer efficacement à l'action de contact des parois, alors que nous savons que, dans un fluide soumis à la pesanteur, il se développe des courants intérieurs qui contribuent pour la plus large part au phénomène du réchauffement du gaz, en renouvelant constamment les contacts. Ce qui peut influer sur la vitesse de réchauffement, c'est le nombre des contacts que peut subir, dans l'unité de temps, une molécule déterminée du fluide avec un élément quelconque de la paroi. Il en résulte évidemment que, toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse doit croître avec l'étendue de la surface, mais en raison inverse du nombre de molécules qui doivent venir toucher tour à tour la surface, c'est-à-dire en raison inverse du volume. L'influence de la dimension et de la forme est donc bien exprimée par $\varphi\left(\frac{S}{V}\right)$.

J'ai consulté l'expérience sur ce point ; mais, entre toutes les formes que pouvait affecter l'enceinte, n'était-il point utile d'adopter celle qui correspondait à une valeur minimum de $\frac{S}{V}$?

Dans le cas d'un cylindre, la détermination de ce minimum se fait aisément. Soient D son diamètre, H sa hauteur ; nous aurons

$$V = \pi \frac{D^2}{4} H.$$

La surface latérale du cylindre, augmentée de celle des fonds, est égale à

$$S = 2\pi \frac{D^2}{4} + \pi DH = \pi \frac{D^2}{2} + \pi DH.$$

En remarquant que

$$\pi H = \frac{4V}{D^2}$$

et substituant, il vient

$$S = \frac{\pi D^2}{2} + \frac{4V}{D}.$$

Pour obtenir la valeur minimum de S correspondant à une valeur V du volume, il suffit d'égaler la dérivée à zéro, ce qui donne

$$\pi D - \frac{4V}{D^2} = 0,$$

$$\pi D = \pi H \quad \text{et} \quad D = H.$$

Le minimum de la surface est donc obtenu, à égalité de volume, dans un cylindre dont la hauteur est égale au diamètre.

Résolu d'abord à adopter cette forme pour l'un des cylindres, je dus y renoncer en vue de certaines expériences que je me propose de poursuivre avec le même appareil. De plus, cette forme n'a point été adoptée dans la pratique

de la construction des machines à vapeur, dont je tenais à me rapprocher le plus possible : les cylindres ont généralement une hauteur double du diamètre; c'est la forme que j'ai adoptée pour le grand cylindre de mon appareil; l'autre est plus allongé encore.

Le rapport $\frac{S}{V}$ peut être mis sous une forme simple :

$$\frac{S}{V} = \frac{2\pi \frac{D^2}{4} + \pi DH}{\pi \frac{D^2}{4} H} = \frac{2D + 4H}{DH} = 2\left(\frac{1}{H} + \frac{1}{R}\right).$$

Faisant $H = 4^D,00$, $R = 1^D,00$,

$$\frac{S}{V} = 2,5.$$

Pour $H = 4^D,00$ et $R = 0^D,625$,

$$\frac{S'}{V'} = 3,7.$$

S'il est donc vrai, ainsi que je l'ai démontré ci-dessus, que, dans deux cylindres de forme différente, l'action de la paroi soit proportionnelle au rapport $\frac{S}{V}$, nous devrons trouver, entre les vitesses de réchauffement de l'air dans ces deux cylindres verticaux de $0^m,200$ et de $0^m,125$ de diamètre, le rapport constant

$$\frac{\frac{S'}{V'}}{\frac{S}{V}} = \frac{3,7}{2,5} = 1,48.$$

Les séries XX à XXVII apportent à cette théorie préconçue la sanction de l'expérience.

Les vitesses calculées, inscrites aux tableaux synoptiques, sont obtenues par la formule $v = 0,11\varepsilon + 0,0016\varepsilon^2$, qui

représente les faits dans le cylindre de $0^m,200$. Les vitesses observées sont les résultats de l'expérience dans le petit cylindre ; le rapport de ces vitesses n'est pas constant, il oscille entre des limites assez étendues, mais la moyenne de 201 expériences donne une valeur moyenne du rapport égale à

$$1,483.$$

Je crois donc pouvoir conclure que, dans des cylindres, la vitesse de réchauffement croît proportionnellement à $\frac{S}{V}$.

6° *Influence de la mobilité du gaz.*

La mobilité des molécules d'un gaz échappe à toute observation directe.

L'expérience est impuissante quand on lui demande cette donnée. Les travaux de Poiseuille, Meyer, Rosencranz, Obermeyer, etc., ont élucidé la question pour les liquides, plus complétement que pour les gaz; les recherches de Graham, sur la diffusibilité, peuvent fournir de plus quelques données.

La cohésion existe entre les molécules d'un gaz comme entre les molécules d'un liquide, bien qu'à un degré infiniment moindre : mais aucun gaz réel n'en est dépourvu.

Joule a démontré ([1]) que tous les gaz, en augmentant de volume, absorbent, sans développer d'énergie sensible, sans produire de travail extérieur, une certaine quantité de chaleur qui mesure le travail intérieur, ou le travail de désagrégation, suivant l'expression figurée de M. Clausius. C'est le travail employé à changer la disposition relative des molécules : ce travail mesure la cohésion, et il varie, sans doute, en sens inverse de la mobilité. Pour l'air qui se dilate en déplaçant le point d'application de la pression atmosphérique, le travail intérieur n'est guère que le $\frac{1}{500}$ du

([1]) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVI, p. 369; 1845.

travail extérieur, mais il existe; dans l'hydrogène, il est treize fois moindre ; au contraire, dans l'acide carbonique, il est environ six fois plus grand ([1]). Conséquemment, le travail intérieur diminue, et la mobilité devient plus grande à mesure que les gaz s'éloignent de leur point de liquéfaction; une mobilité parfaite serait la caractéristique d'un gaz parfait.

Je ne crois pas que nous en sachions davantage sur la mobilité des gaz; et pourtant cette propriété joue un rôle très-important dans l'effet des parois sur les gaz, car les courants intérieurs, dont nous connaissons l'action prédominante, sont d'autant plus violents, que le gaz est plus mobile. La grande conductibilité apparente de ce gaz métal, l'hydrogène, est-elle autre chose, dans l'expérience célèbre de Grove, qu'une conséquence de sa mobilité excessive, et de sa diathermancie?

Cette incertitude sur la mobilité relative des gaz m'eût fait renoncer à étudier cette influence sur l'effet des parois, si je n'avais été amené fortuitement à constater les résultats produits sur ce phénomène, par les mouvements qu'on peut imprimer mécaniquement, pour ainsi dire, aux molécules gazeuses.

Suivant certaines circonstances particulières, le refroidissement du gaz était obtenu par une détente rapide ou une détente lente. Or une détente brusque a pour résultat de produire, dans le sein de la masse gazeuse, des tourbillonnements très-intenses, comme il est facile de s'en rendre compte en employant le procédé qui a permis à un physicien hollandais, le frère Lootens ([2]), d'étudier les mouvements de la colonne aérienne dans les tuyaux sonores : cet ingénieux physicien chargeait de fumée de

---

([1]) Verdet, *Théorie mécanique de la Chaleur*, t. I, p. 98.

([2]) *Revue des questions scientifiques de Bruxelles*, I, p. 670, et *Journal de Physique*, VI, p. 54.

tabac le courant de la soufflerie qui faisait parler les tuyaux.

Une détente brusque donne aux molécules du gaz, non pas une mobilité, mais un mouvement artificiel qui peut être interprété, et nous fournit assurément un moyen d'apprécier les effets de la mobilité. J'ai donc comparé les vitesses obtenues en détente lente et en détente rapide, et cette étude n'a pas été infructueuse. Mais, avant d'exposer les résultats auxquels j'ai été conduit, il convient de définir ces deux modes de détente par leur durée.

L'indicateur de pression, décrit *Pl. II*, *fig.* 3, m'a permis d'évaluer cette durée avec une grande exactitude. Les diagrammes que j'ai relevés par ce procédé indiquent un intervalle de temps égal à une période moyenne de 5, 7 vibrations, d'un diapason donnant le fa_1, soit $\frac{7}{100}$ de seconde environ, pour une chute de pression égale à $0^m,890$. En détente lente, le même phénomène eût duré près de deux secondes.

Or les vitesses de réchauffement sont fort différentes dans ce dernier cas, ainsi qu'on peut s'en convaincre en jetant les yeux sur les séries XXXII à XXXIV, et en les comparant aux résultats obtenus précédemment.

Je crois donc pouvoir émettre les conclusions suivantes :

1° La vitesse de réchauffement due à l'effet de la paroi croît rapidement avec le mouvement des molécules du fluide.

2° La loi des excès n'est pas modifiée, comme l'atteste la constance du rapport ρ, des vitesses observées et calculées.

3° Le mouvement des molécules a une influence d'autant plus marquée que le rapport $\frac{S}{V}$ à une moindre valeur : en effet, ρ est voisin de l'unité pour les expériences faites dans le petit cylindre.

4° L'influence de la température, qui était négligeable

en détente rapide, dans le cylindre de $0^m,200$, s'accentue dans le même cylindre en détente lente. Le rapport passe de la valeur 0,65 à 0,75, série XXXIII.

De ces faits nous déduirons que l'action due au rayonnement ne reste négligeable que lorsque le gaz est animé d'un mouvement interne qui amène ses molécules avec une grande rapidité au contact de la paroi : s'il est au repos, nous devons voir, au contraire, le pouvoir émissif de la paroi et le pouvoir absorbant du gaz exercer une grande influence sur le phénomène.

Mais les mêmes conclusions sont applicables aux gaz qui, doués d'une grande mobilité, prennent ces mouvements intérieurs sous la seule action de la paroi, en vertu de la pesanteur, et nous sommes conduits à attribuer un plus grand pouvoir refroidissant, par contact, aux gaz appelés *permanents* avant les expériences de MM. Cailletet et Pictet, qu'aux gaz coercibles; par contre, pour ces gaz voisins de leur point de liquéfaction, l'action du rayonnement devient plus considérable. L'influence de cette mobilité constitutionnelle, pour ainsi dire, des molécules, se confondra avec l'influence de la nature du gaz, et nous ferons disparaître $f(M)$ de la fonction générale qui représente la valeur de v, à condition de rechercher les modifications qu'elle subit pour les différents gaz.

L'inégalité de l'effet résultant de l'agitation des molécules dans les deux cylindres est fort intéressante, et elle justifie pleinement l'observation faite ci-dessus, et sur laquelle je ne saurais trop insister : à savoir, qu'il eût été incorrect de suivre, simultanément, la marche du temps et l'élévation progressive de la température du gaz, comme l'ont fait Dulong et Petit, parce que le mouvement artificiel imprimé aux molécules par la détente diminue rapidement avec le temps. Les vitesses observées la première seconde n'eussent point été comparables avec les vitesses observées dix secondes après.

7° *Influence de la pression.*

Dulong et Petit ont démontré que la loi des excès reste la même, quelle que soit l'élasticité du gaz; mais le pouvoir refroidissant de ce gaz est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnel à une certaine puissance de cette élasticité. L'exposant de cette puissance est égal à 0,45 pour l'air, c'est-à-dire que le pouvoir refroidissant croît à peu près proportionnellement à la racine carrée de la pression.

Cette formule séduit par sa simplicité : je ferai observer cependant qu'elle ne doit point être admise comme une loi naturelle. C'est une relation empirique, qui ne peut représenter les faits que dans les limites entre lesquelles ils ont été observés, et qui cesse d'être exacte, si l'on change l'une ou l'autre des conditions de l'expérience. En effet, sous une pression de $0^m,028$, les formules ne sont plus applicables, d'après MM. de la Provostaye et Desains : dans une enceinte étroite, il faut changer l'exposant de la puissance, et l'on découvre même qu'il s'établit une indépendance absolue entre la pression et le pouvoir refroidissant.

Qu'advient-il de ces formules au delà de $0^m,720$? Il est difficile de le prévoir. Dulong et Petit n'ont opéré qu'aux pressions de $0^m,720$, $0^m,360$, $0^m,180$, $0^m,090$ et $0^m,045$; MM. de la Provostaye et Desains ne citent point d'expérience faite à une pression supérieure à $0^m,765$. Quant à Péclet, il a entièrement négligé l'influence des pressions.

L'étude de l'influence des hautes pressions est donc neuve ; à ce titre, l'étude du réchauffement des gaz prend un double intérêt.

En admettant gratuitement l'exactitude de la loi de Dulong et Petit, au delà des limites de leurs expériences,

et en raisonnant par induction, on arriverait à formuler les prévisions suivantes :

Le pouvoir refroidissant de l'air varie proportionnellement à la puissance 0,45 de la pression; la vitesse de réchauffement de l'air croîtra donc proportionnellement à cette puissance, puisque le gaz bénéficie seul du calorique emprunté à la paroi. Or la vitesse de réchauffement doit décroître, d'autre part, à mesure que la densité augmente. Comme cette densité varie en raison directe de la pression, la vitesse sera fonction de $\frac{P^{0,45}}{P}$, ou bien elle sera égale à

$$m\,P^{-0,55}.$$

Le rapport des vitesses correspondant à deux pressions P et P′ sera donc

$$\left(\frac{P}{P'}\right)^{-0,55}.$$

Notre premier souci doit être de vérifier cette formule, pour les pressions comprises entre les limites des expériences de Dulong et Petit.

La série XXXV est relative à des opérations faites sous une pression moyenne de 570 millimètres; la série XXXIV présente les résultats de 24 expériences faites, dans des conditions absolument identiques, à 792 millimètres. Effectuant les calculs, je trouve

$$\left(\frac{570}{792}\right)^{-0,55} = 1,198.$$

L'expérience donne pour ce rapport les valeurs 1,06, 1,21 et 1,19.

Ce résultat justifie les déductions précédentes et légitime le raisonnement qui a été tenu. Si, dès lors, il se manifeste une discordance considérable aux pressions supérieures, elle devra être imputée, en bonne logique, à la majeure du syllogisme.

Répétons donc les calculs précédents pour la pression de 1552 millimètres :

$$\left(\frac{1552}{792}\right)^{-0,55} = 0,691.$$

L'expérience était importante : il fallait établir un résultat indiscutable. A cet effet, je pourvus à ce que la moyenne de quatre séries d'expériences fût de 1552 millimètres de pression, de telle sorte que le rapport reposât sur un ensemble de 80 opérations. Les valeurs moyennes du rapport ρ qui correspondent à ces quatre séries sont

$$0,94;\quad 0,90;\quad 0,93;\quad 0,91;$$

soit, pour 1552 millimètres de pression,

$$\rho = 0,92.$$

Cette divergence de 0,69 à 0,92 dépasse assurément les limites d'erreur dont ces recherches sont susceptibles.

Poursuivons cette étude jusqu'à une pression de 2800^{mm}; nous devrions trouver

$$\left(\frac{2800}{792}\right)^{-0,55} = 0,499.$$

L'expérience donne 0,85.

La loi de Dulong et Petit ne serait-elle plus exacte?

En réalité, les vitesses observées paraissent indépendantes de la pression, comme il ressort du tableau suivant, déduit des séries XXXIV à XL, par interpolation :

Pressions.....	792^{mm}	1398^{mm}	1552^{mm}	1620^{mm}	1641^{mm}	2806^{mm}
Excès de 7°,5	1,35	1,21	1,21	1,25	1,23	1,14

MM. de la Provostaye et Desains avaient obtenu un même résultat aux pressions basses, et ils disaient [1] :

---

[1] *Comptes rendus*, t. XXII, p. 77; 1846.

« Nous ne chercherons pas à donner une explication complète des différents faits cités dans cette Communication. Nous ferons remarquer seulement que le pouvoir refroidissant d'un gaz dépend de sa densité et de sa mobilité. Ces deux éléments varient en sens inverse, quand on change la pression, et l'on conçoit que les effets de ces variations contraires puissent tantôt s'équilibrer, tantôt se surpasser dans un sens ou dans l'autre. » Ces observations, relatives aux anomalies que présente la loi aux basses pressions, sont applicables aux pressions élevées; mais un élément puissant vient encore ajouter son action aux précédentes.

J'ai démontré ci-dessous que l'influence du pouvoir absorbant devient sensible quand la mobilité du fluide diminuait, comme il arrive quand la pression s'élève. Cette action s'introduit donc dans le phénomène que nous discutons; bien plus, cette action est croissante avec la tension du gaz, car le pouvoir absorbant augmente rapidement avec l'élasticité, d'après M. Tyndall. Pour le gaz oléfiant, ce pouvoir passe de 90 à 193 quand la tension croît de 1 pouce à 10 pouces; pour l'oxyde de carbone, l'absorption étant de 2,5 à $\frac{1}{2}$ pouce, devient égale à 17,5 pour 3 $\frac{1}{2}$ pouces, fait considérable, quand on songe que l'oxyde de carbone est un gaz dit permanent. Cet élément nouveau, se superposant donc aux précédents, modifie entièrement les résultats.

Cette explication est la seule plausible, et j'en apporte comme preuve la série XLI, obtenue en travaillant à 2800 millimètres dans le cylindre de 200 millimètres de diamètre; dans ce cylindre, ainsi que je l'ai fait observer en son temps, l'action du rayonnement de la paroi devient sensible, en détente lente, à la pression atmosphérique. Aussi voyons-nous l'influence de la pression se manifester d'une manière tout opposée que ci-dessus; au lieu de décroître avec la pression, la vitesse croît par suite de l'aug-

mentation rapide du pouvoir absorbant et de la prédominance acquise dans ce cylindre par l'action du rayonnement, conséquence de la perte de mobilité.

Comment entreprendre dès lors de formuler la loi de variations aussi complexes? La vitesse varie avec une puissance de l'élasticité, mais l'exposant de cette puissance n'est point constant : il varie avec la pression, avec le pouvoir émissif de la paroi, avec la forme et les dimensions de l'enceinte; toutes ces actions se superposent, les résultats s'enchevêtrent, pour ainsi dire, et il ne peut plus exister de formule simple pour représenter le phénomène.

Mais un mot peut néanmoins résumer tous les faits :

L'action due au rayonnement croît avec la pression.

Bien interprétée, cette formule suffit à toutes les apparences, si contradictoires, que présente le réchauffement des gaz aux pressions élevées.

Une dernière question se pose à nous comme conséquence de cette discussion : la loi de Dulong et Petit paraît-elle encore acceptable au-dessus des pressions entre lesquelles ont été effectuées leurs expériences? Je crois pouvoir affirmer que non, et je conclus à la nécessité de les réviser : j'espère que le cylindre de fonte que j'ai employé me permettra, par une adaptation convenable, de résoudre ce problème dans la suite, en opérant jusqu'à une pression de 8 atmosphères.

8° *Influence de la nature du gaz.*

Chaque gaz a un pouvoir refroidissant qui lui est propre : en prenant pour unité le pouvoir de l'air sous la pression de 760 millimètres, Dulong et Petit ont trouvé que le pouvoir de l'hydrogène était 3,45, celui de l'acide carbonique 0,965.

Dans un travail déjà cité, M. Narr assigne à ces gaz les

pouvoirs suivants, sous une même pression de 90 millimètres :

Air.....	0,0067
CO^2.....	0,0054
H.....	0,0369

Ces différences considérables doivent être rapportées, pour la plus grande part, aux variations de densité et de chaleur spécifique, mais elles dépendent aussi des conditions diverses de mobilité et de diathermancie que présentent les gaz de nature différente : les expériences que j'ai faites confirment cette manière de voir, qui est du reste celle de beaucoup de physiciens. Depuis les travaux de Clausius, on ne peut plus guère invoquer la conductibilité de l'hydrogène comme une conséquence de sa nature métallique : elle caractériserait plutôt le voisinage de l'état parfait (1). D'autre part, M. Buff, le savant professeur de Giessen, a fait voir (2) que la transmission de molécule à molécule est extraordinairement faible dans ce gaz, et les effets observés par M. Magnus devraient être rapportés plus vraisemblablement à des différences de diathermancie.

Je n'ai pu répéter mes expériences sur un grand nombre de gaz : le grand volume de mes deux cylindres m'imposait des limites.

Il s'agissait donc de choisir un gaz sur lequel on pût répéter les expériences les plus intéressantes un grand nombre de fois, qui fût donc peu cher et de préparation facile : ce gaz devait être un type, et l'intérêt de cette étude indiquait le choix d'un gaz coercible, dont les propriétés fussent assez différentes de celles de l'air et voisines

---

(1) Verdet, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. II, p. 86.

(2) *Annales de Poggendorf*, t. CLVIII, p. 186, 1876 (*Ueber die fähigkeit der Luft und Wasserstoff' gazes die Wärme leisten und deren Strahlen durchzulassen*). — *Philosophical Magazine*, t. VI, p. 149, décembre 1877 (*On the thermal conductivity and diathermancy of air and hydrogen*).

de celles des vapeurs. M. Joule a opéré en grand sur l'acide carbonique qui s'échappait d'un tonneau de bière, en pleine fermentation, mais ce gaz était mêlé d'air et chargé de vapeur d'eau, dont il était difficile de le dépouiller. J'ai préféré employer l'acide sulfureux que la maison Raoul Pictet et Cie vend liquéfié, à des prix remarquablement bas. Ce gaz, liquide à $-8°$ sous la pression atmosphérique, très-dilatable ($\alpha = 0,003845$), très-dense ($D = 2,234$), doué d'un pouvoir absorbant 710 fois plus considérable que l'air, répondait au but proposé.

J'ai opéré sur l'acide sulfureux dans les deux cylindres, en détente lente et en détente rapide, aux températures de 9°, 14°,8 et 99°,6; les séries XLII, XLIII et XLIV résument ces expériences, dont les courbes V, VI, VII représentent graphiquement les résultats.

Elles établissent les faits suivants :

1° La vitesse de réchauffement de l'acide sulfureux est beaucoup moindre que celle de l'air : aux températures de 9° et de 14°,8, le rapport des vitesses est égal à 0,56 pour une température du gaz égale à $+0°,3$. Cette différence n'est pas due uniquement aux variations de densité et de chaleur spécifique, comme le prouve le calcul qui suit. La densité de l'acide sulfureux est en effet de 2,234 par rapport à l'air; sa capacité calorifique à pression constante est, d'après M. Regnault, égale à 0,15531. En adoptant pour rapport de chaleurs spécifiques le chiffre de M. Cazin, 1,262, nous aurons

$$C_v = \frac{0,15531}{1,262} = 0,12307.$$

Dès lors, pour l'air et l'acide sulfureux, le rapport

$$\frac{DC}{D'C'} = \frac{0,16844}{0,12307 \cdot 2,234} = 0,613.$$

Le rapport des vitesses observées est moindre : cette

différence est due à l'état de ce gaz, voisin de son point de liquéfaction.

2° La loi des excès n'est plus exacte quand on opère dans le voisinage de ce point de liquéfaction.

En effet, la température du gaz s'approchant de — 8°, nous voyons la valeur de a devenir stationnaire, puis rétrograder, après avoir franchi cette limite; ρ tombe de 0,56 à 0,33.

3° Aux températures élevées, le gaz acide sulfureux, redevenu un gaz proprement dit, rentre dans les lois établies pour l'air : la série XLIV témoigne de ce fait, et le rapport des vitesses se montre constamment égal à 1,19 ou 1,20.

4° L'influence du rayonnement de la paroi n'est nullement négligeable aux températures de 9° et de 14°,8; car, pour l'air, en détente lente, le réchauffement était plus faible dans le grand cylindre que dans le petit, dans le rapport de 0,65 à 1. Pour l'acide sulfureux les vitesses sont presque égales, ce qui ne peut être attribué qu'à une augmentation notable dans le pouvoir absorbant.

Au contraire, à 99°,6 la vitesse s'accroît, avec la mobilité du gaz, au delà de son point critique.

Ces résultats sont une confirmation des vues que j'ai exposées, en traitant de l'influence de la pression et de la mobilité du gaz.

Une occasion, dont j'ai été heureux de bénéficier, m'a permis de répéter ces essais sur le protoxyde d'azote. Moins compressible que l'acide sulfureux, il doit manifester encore, quoiqu'à un degré moindre, les phénomènes signalés ci-dessus. Aussi trouvons-nous une vitesse de réchauffement beaucoup plus voisine de celle de l'air. Mais, vers 31 degrés, la même chute de vitesse vient mettre la loi des excès en défaut.

Ces expériences sont sujettes à une objection que j'aurais tort de ne point formuler, puisqu'elle s'est présentée

à mon esprit au début de ces essais. Elle est basée sur une observation très-délicate de M. Regnault, sur la comparabilité des thermomètres à air et à acide sulfureux, qui lui ont donné des températures sensiblement inégales. Or le thermomètre à gaz sulfureux mesure nos températures dans ces dernières expériences : les résultats sont-ils dès lors encore comparables? On peut résoudre cette difficulté affirmativement, en faisant observer qu'une erreur sensible, sur la température absolue, n'affecte que faiblement la vitesse, car la différence seule des températures $\tau_1 - \tau_2$ pourrait avoir quelque influence. Mais, sur une différence de 7 degrés environ, les erreurs relatives de deux observations sont absolument insignifiantes.

9° *Rapport des vitesses de réchauffement et de refroidissement des gaz.*

Toutes les expériences relatées jusqu'ici ont eu pour objet l'étude du réchauffement des gaz sous l'action des parois. Il convient de les compléter en déterminant le rapport qui existe entre les vitesses de réchauffement et de refroidissement.

Dulong et Petit n'avaient étudié que les lois du refroidissement, sans rechercher les modifications qu'elles doivent subir quand les phénomènes changent de sens. La question offrait des difficultés nombreuses, que MM. de la Provostaye et Desains ont heureusement surmontées.

Ils ont démontré les premiers l'exactitude de ce fait, en apparence paradoxal, qu'un thermomètre à zéro, placé dans une enceinte à 100 degrés, met à se réchauffer un temps très-différent de celui qu'il mettrait à se refroidir du même nombre de degrés, si on le plaçait à 100 degrés dans l'enceinte à zéro. Cette différence n'est pas due à une modification des lois, mais à une variation des coefficients m et n, qui prennent des valeurs beaucoup plus faibles

dans le réchauffement. A $0^m,765$, la vitesse de réchauffement était trouvée par l'expérience égale à 0,05484 pour un excès de $35^\circ,35$, alors que le calcul effectué par la formule générale donnait pour la vitesse de refroidissement une valeur de 0,066658.

Les mêmes résultats étaient à prévoir dans l'étude du réchauffement et du refroidissement des gaz.

Les expériences faites sur de l'air, échauffé par compression, et se refroidissant contre la paroi, ont donné des résultats conformes à ces prévisions : elles sont réunies dans les séries XXX et XXXI, au nombre de vingt-quatre. Ce nombre est trop faible pour que nous puissions vérifier rigoureusement la loi des excès. La divergence croissante, avec les excès, qu'on peut observer dans les deux séries paraît rentrer dans les limites d'erreur. Mais les vitesses de refroidissement sont manifestement plus grandes que les vitesses de réchauffement, et le rapport moyen est égal à 1,17.

Il était très-intéressant de répéter quelques expériences, dans le cylindre garni de carton. La moindre conductibilité de la paroi, qui avait eu pour effet de diminuer la vitesse de réchauffement, devait entraîner de même un ralentissement dans le refroidissement, car les molécules extrêmes qui forment la surface de la paroi, recevant plus de calorique qu'elles n'en peuvent transmettre aux molécules intérieures, s'échauffent, et, partant, l'excès diminue, d'où résulte un affaiblissement de l'action de la paroi. C'est, en effet, ce qui se passe, et dans la série XXX le rapport moyen est tombé de 1,17 à 1,09 : ce résultat me paraît avoir une grande importance, car il appuie l'hypothèse de Poisson, signalée précédemment, qu'il peut s'établir une différence de température entre la couche extrême des molécules d'un corps et sa masse intérieure.

A l'inspection des séries XXX et XXXI, on serait porté à croire que l'influence de la conductibilité de la paroi est

moindre dans le refroidissement que dans le réchauffement du gaz, puisque dans le premier cas le rapport des vitesses n'est que $\frac{1,17}{1,09}$, alors que nous avions trouvé dans le second $\frac{1}{0,46}$. Une pareille conclusion pourrait être absolument fausse, attendu que l'on comparerait deux expériences faites en détente lente et en détente rapide : or, en détente brusque, l'effet de contact prédomine, et la conductibilité de la paroi a une influence plus considérable, même dans le petit cylindre de $0^{m},125$.

VIII. — Lois de l'effet thermique des parois.

Pour résumer la discussion qui précède, et en déduire les lois de l'effet des parois sur les gaz, il est nécessaire de rassembler toutes les lois particulières que nous venons de vérifier ou de découvrir.

Le phénomène est extrêmement complexe dans sa généralité : ses lois, qui paraissent défier l'analyse, quand on en aborde l'étude générale, ne peuvent être exprimées par une relation simple.

Pour réussir à les enfermer dans un énoncé, il faut se restreindre à l'examen d'un cas particulier, pour lequel la marche du phénomène puisse être observée et suivie. Dans ce but, j'ai choisi comme premier objet d'étude l'air, à une pression moyenne de $0^{m},840$, non point en repos, mais animé d'un mouvement semblable à celui qu'il prend dans sa détente, ou son écoulement d'un réservoir dans un autre : c'est le cas pratique, par là même le plus intéressant.

Nous avons dès lors reconnu sans peine que la vitesse de réchauffement peut être représentée par la formule

$$v = \frac{1}{DC}, \varphi\left(\varepsilon, K, \frac{S}{V}\right), f(P).$$

Il convenait d'établir tout d'abord une relation entre les

vitesses et les excès ; nous avons été conduits à une relation empirique de la forme

$$v = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^2,$$

qu'on peut écrire

$$v = (\alpha + \beta\varepsilon)\varepsilon,$$

si l'on veut mettre en évidence les variations de la vitesse, qui sont plus rapides que ne l'indique la loi de Newton, pour les moindres excès.

Dans cette formule $\alpha = 0,11$ et $\beta = 0,0016$.

Passant à l'étude de $\varphi(K)$, nous avons constaté que la loi des excès n'est point modifiée, quelle que soit la conductibilité du corps qui constitue la paroi ; la vitesse diminue pourtant considérablement avec cette conductibilité. Un coefficient dont on affectera la vitesse rendra compte de ce fait.

La même observation s'applique à l'influence de la forme et des dimensions, exprimée par $\varphi\left(\frac{S}{V}\right)$; la vitesse croît proportionnellement à cette quantité, soit de 1,48 à 1, si l'on passe d'un cylindre de 200^{mm} de diamètre à un autre de 125^{mm}.

Dans les limites de pression énoncées ci-dessus, la vitesse varie proportionnellement à la puissance $-0,55$ de l'élasticité. Exprimant donc les excès en degrés centigrades, et les pressions en fonction de l'atmosphère, on pourra représenter les faits du réchauffement de l'air, dans un cylindre de fonte de $0^m,125$ de diamètre sur $0^m,400$ de hauteur, par la formule

$$v = 1,48(0,11\,\varepsilon + 0,0016\,\varepsilon^2)\,P^{-0,55},$$

ou par cette autre

$$v = 1,95.\,\varepsilon^{1,216}\,P^{-0,55}.$$

Telle est la loi qui régit le phénomène, dans les condi-

tions spéciales que nous avons définies, pour des exeès compris entre zéro et 40 degrés.

Hors de ces limites, le phénomène se complique et change, pour l'air; mais la discussion détaillée des diverses influences nous a permis de suivre pas à pas les modifications de la loi.

En opérant toujours sur l'air, mais en le prenant à l'état de repos, dans un enceinte de diamètre plus considérable, on voit croître la vitesse avec le pouvoir émissif de la paroi, avec sa température, et avec le pouvoir absorbant du gaz. La loi des excès n'est point modifiée.

Si la pression de l'air s'élève au-dessus de $0^m,840$ ($1^{atm},1$), la loi des pressions donnée ci-dessus cesse d'être exacte. A $1^m,552$, l'exposant de P sera égal à $-0,12$: la vitesse décroît beaucoup plus lentement que ne l'indique la formule, et à $2^m,800$, dans le cylindre de $0^m,125$, la vitesse est encore égale aux $\frac{85}{100}$ de ce qu'elle était à $0^m,792$.

L'influence de la forme et des dimensions est devenue considérable aux pressions élevées et la loi paraît entièrement changée.

Opérons sur un autre gaz : s'il est voisin de son point de liquéfaction, la loi des excès cesse elle-même d'être exacte, et la complication des résultats est extrême.

Il est impossible d'admettre que le phénomène, envisagé dans sa généralité, puisse jamais être exprimé par une relation simple. Mais tous les effets, que l'expérience a tant de peine à dégager les uns des autres, paraissent découler d'un fait, qu'il est facile d'énoncer : l'action de contact prédominait dans les conditions décrites d'abord; l'action du rayonnement, intervenant dans les autres, modifie entièrement le phénomène.

Ce résultat me paraît important; car l'étude que j'ai entreprise avait beaucoup moins pour but de fixer des nombres définitifs, d'une utilité douteuse, puisqu'ils varient avec les conditions spéciales de l'opération, que de conduire

à des principes généraux, qui puissent éclairer le phénomène si obscur de l'effet des parois sur les gaz qu'elles renferment.

Le degré d'approximation atteint par ces expériences était suffisant pour la netteté de ces conclusions.

Je tiens cependant à faire voir, en finissant ce travail, que, pour le cas particulier étudié d'abord, la formule

$$v = 1{,}48(0{,}11\varepsilon + 0{,}0016\varepsilon^2)$$

est d'une très-grande exactitude, quand on opère à une pression moyenne de 840 millimètres à 900, et qu'elle permet de calculer, à moins de $\frac{2}{10}$ de seconde près, le temps que met l'air à passer d'un excès de 12 degrés à 50 degrés environ. La formule $v = (0{,}11\varepsilon + 0{,}0016\varepsilon^2)$ n'est pas moins rigoureuse pour l'étude des faits observés dans le cylindre de 200 millimètres, ainsi qu'il ressort de deux séries de vérifications que j'ai entreprises.

Mais d'abord transformons ces formules pour en déduire le temps total d'une modification déterminée dans les excès.

Nous avons

$$v = -\frac{d\varepsilon}{dx} = (\alpha + \beta\varepsilon)\varepsilon;$$

d'où

$$-dx = \frac{d\varepsilon}{(\alpha + \beta\varepsilon)\varepsilon}.$$

Appelons X le temps total correspondant aux excès ε_2 et ε_1 : nous aurons

$$X = \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \frac{d\varepsilon}{(\alpha + \beta\varepsilon)\varepsilon}.$$

Cette intégration peut être faite sans peine : en effet, posons

$$\frac{1}{(\alpha + \beta\varepsilon)\varepsilon} = \frac{1}{\beta\varepsilon\left(\frac{\alpha}{\beta} + \varepsilon\right)} = \frac{x}{\beta\varepsilon} + \frac{y}{\frac{\alpha}{\beta} + \varepsilon},$$

et déterminons x et y de manière que cette relation ait lieu quel que soit ε.

Cette relation devant avoir lieu identiquement, on peut y faire successivement

$$\varepsilon = 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

Pour $\varepsilon = 0$, nous aurons

$$1 = x\frac{\alpha}{\beta};$$

d'où

$$x = \frac{\beta}{\alpha}.$$

Pour

$$\varepsilon = -\frac{\alpha}{\beta},$$

$$y = -\frac{1}{\alpha};$$

donc

$$\frac{d\varepsilon}{(\alpha + \beta\varepsilon)\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{\alpha\varepsilon} - \frac{d\varepsilon}{\alpha\left(\varepsilon + \frac{\alpha}{\beta}\right)} = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} - \frac{d\varepsilon}{\varepsilon + \frac{\alpha}{\beta}}\right)$$

et

$$\int \frac{d\varepsilon}{(a + \beta\varepsilon)\varepsilon} = \frac{1}{\alpha}\left[\log'\varepsilon - \log'\left(\varepsilon + \frac{\alpha}{\beta}\right)\right];$$

d'où enfin

$$\begin{aligned} \mathrm{X} &= \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \frac{d\varepsilon}{(\alpha + \beta\varepsilon)\varepsilon} \\ &= \frac{1}{\alpha}\,\frac{\log\varepsilon_1 - \log\varepsilon_2 - \log\left(\varepsilon_1 + \frac{\alpha}{\beta}\right) + \log\left(\varepsilon_2 + \frac{\alpha}{\beta}\right)}{\log e} \\ &= \frac{\log \dfrac{\varepsilon_1\left(\varepsilon_2 + \frac{\alpha}{\beta}\right)}{\varepsilon_2\left(\varepsilon_1 + \frac{\alpha}{\beta}\right)}}{\alpha \log e} = \frac{\log \dfrac{\varepsilon_1(\alpha + \beta\varepsilon_2)}{\varepsilon_2(\alpha + \beta\varepsilon_1)}}{\alpha \log e}. \end{aligned}$$

Appliquons cette formule et comparons les résultats avec ceux d'une expérience directe :

Cylindre de 200 millimètres.

Pression moyenne.	ε_1.	ε_2.	Temps observé.	Temps calculé.	Différence.	Moyenne.
mm	o	o	s	s	s	s
895	51,2	15,0	7,65	7,89	+ 0,24	
»	53,8	18,2	6,77	6,73	— 0,04	
»	49,1	12,1	9,13	9,00	— 0,13	+ 0,03
»	53,0	17,1	7,05	7,10	+ 0,05	
»	54,3	18,7	6,56	6,58	+ 0,02	

Cylindre de 125 millimètres.

901	54,6	3,4	14,1	13,6	— 0,5	
»	56,4	5,6	10,4	10,8	+ 0,4	
»	57,0	6,4	10,0	10,1	+ 0,1	+ 0,005
»	63,0	13,7	6,2	6,4	+ 0,2	

Cette concordance remarquable des temps observé et calculé, à moins de $\frac{3}{100}$ et $\frac{1}{200}$ de seconde, par une moyenne de quatre expériences, me paraît un argument précieux en faveur des résultats obtenus par les méthodes d'investigation et de calcul adoptées dans ce travail.

DEUXIÈME PARTIE.

DU ROLE DES PAROIS DANS LES MACHINES THERMIQUES.

I. — Examen des opinions admises.

L'utilisation de l'effet thermique des parois remonte aux premières machines à vapeur.

Watt entourait ses cylindres d'une enveloppe, dans laquelle il faisait circuler de la vapeur; mais ce grand génie,

si fécond, paraît avoir créé d'intuition la machine à vapeur, et il est permis de penser, sans manquer au respect qui est dû à cette grande mémoire, qu'il ne s'est pas rendu un compte exact du rôle de cette *chemise* de vapeur.

Farey, qui nous a transmis les idées du maître dans un ouvrage devenu très-rare (*On the steam engine*), en explique l'emploi en remarquant que, si le condenseur doit être refroidi le plus possible, le cylindre doit être maintenu à la température la plus élevée. Il y a dans ce peu de mots une notion dont la découverte a fait plus tard la gloire de Sadi Carnot, mais on peut se refuser à y voir l'intelligence des effets de paroi.

Depuis lors l'enveloppe de vapeur fut négligée, puis rejetée comme un accessoire dispendieux et inutile : si elle est rentrée dans le domaine de la pratique, c'est surtout aux travaux de M. Hirn qu'est dû ce perfectionnement si réel des machines à vapeur.

Ce n'est point ici le lieu de retracer les discussions dont cette question est devenue le sujet.

Qu'il me suffise de citer l'opinion de trois savants, MM. Rankine, Combes et Hirn.

Dans une série de Mémoires insérés, depuis 1851, dans l'*Edinburgh new philosophical Journal*, dans les *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, et enfin dans le *Philosophical Magazine*, M. Rankine a établi théoriquement que l'enveloppe fournit, par l'intermédiaire de la paroi, la chaleur nécessaire pour maintenir la saturation de la vapeur du cylindre, mais que la vapeur sèche ne pourrait se mettre en équilibre de température avec l'enveloppe.

M. Émile Bède, alors professeur à l'Université de Liége, adopta [1] et défendit cette manière de voir.

D'autre part, M. Combes pose en fait, dans son *Exposé*

---

[1] *Revue universelle des Mines*, t. XII.

des principes de la Théorie mécanique de la chaleur, que les enveloppes n'ont point pour effet de maintenir la température de la vapeur pendant la détente. Pour lui, « il n'est guère possible de communiquer de la chaleur à la vapeur dans l'acte de l'expansion; mais l'enveloppe empêche le refroidissement des parois pendant la condensation, et supprime dès lors une liquéfaction de la vapeur pendant la période d'admission ».

M. Hirn a apporté à cette opinion de M. Combes le grand poids de son savoir et de son expérience des choses industrielles : voici comment il résume sa théorie dans la 3e édition de l'*Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur,* t. II, p. 38 et suivantes : « Bien loin de s'étonner désormais de la grandeur et de la rapidité de l'influence thermique des parois, on s'étonnera au contraire qu'on ait aussi longtemps passé outre dans les diverses théories qu'on a édifiées pour traduire sous forme numérique l'ensemble des phénomènes que présente la machine à vapeur. » Mais il ajoute plus loin : « L'intervention des parois (dans les changements de température de la vapeur) se fait par un acte de contact direct et nullement par une propagation de chaleur, de proche en proche, produisant un échauffement de la masse ».

Pour M. Hirn, comme pour M. Combes, la paroi exerce sur la vapeur une action énergique, mais elle n'agit pas sur la masse, elle supprime simplement une condensation que le contact produit dans une vapeur saturée. Voici, dès lors, comment il faut analyser, d'après ces savants, l'ensemble des phénomènes qui se succèdent dans le cylindre d'une machine à vapeur.

Si la paroi n'est point revêtue de cette enveloppe de vapeur, foyer de calorique qui répare ses pertes, il se dépose sur elle une couche infiniment mince d'eau pendant la détente; durant la décharge au condenseur, cette eau

s'évapore aux dépens de la chaleur de la paroi, et elle porte, en double perte, de la chaleur au condenseur, chaleur qui y produit un effet fâcheux et qu'on est obligé de restituer ensuite à la paroi au moment de l'introduction de la vapeur. L'enveloppe empêche cet abaissement de température de la paroi, et supprime par conséquent les pertes au condenseur, et c'est là pour M. Hirn son unique rôle; c'est à cette action que serait due l'économie de 25 pour 100 réalisée dans les machines qui en sont pourvues.

Ces idées du savant ingénieur s'imposent à tout esprit logique, et il faut les admettre, car il est impossible d'expliquer le bénéfice considérable réalisé par l'enveloppe, par le seul fait que la vapeur est maintenue saturée; la Théorie mécanique ([1]) raisonnant sur cette base, et admettant même que la chaleur de l'enveloppe ne coûte rien, ce qui est faux, n'arrive à rendre compte que d'une augmentation de $\frac{1}{11}$ du travail, pour une même dépense de combustible.

L'action signalée par MM. Combes et Hirn est assurément efficace; mais devons-nous admettre que la paroi n'agit que par cette action spéciale du contact du métal avec un fluide à saturation? C'est le point principal de cette argumentation que je ne puis reproduire ici dans ses détails.

Mais, cette opinion étant admise sans réserves, nous serions conduits à affirmer que l'influence d'une paroi est nulle sur un gaz ou une vapeur surchauffée. Comment fonctionneraient dès lors les machines à gaz, notamment celle de M. van Rennes d'Utrecht, où l'air s'échauffe par un simple contact de paroi? Il faudrait donc rejeter, sans autre examen, les machines à air comprimé qui

---

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, par M. Briot, page 120, et *Théorie mécanique de la chaleur*, par Verdet, t. I, p. 295.

ne sont pratiques qu'à la seule condition d'échauffer le gaz durant sa détente.

Cette théorie, rendue trop absolue, paraît dépasser la vérité.

L'argument sur lequel elle est basée est celui-ci : je l'extrais encore de l'ouvrage de M. Hirn, où il se trouve énoncé sous forme d'objection, réfutée pour les vapeurs saturées seulement, ce qui revient à l'admettre implicitement pour les gaz :

« Les gaz sont les plus mauvais conducteurs connus du calorique ; de plus, il sont diathermanes au plus haut degré, c'est-à-dire que la chaleur qui les frappe n'est absorbée par eux qu'en petite proportion. Comment un phénomène de refroidissement ou de réchauffement pourrait-il avoir lieu dans un temps qui ne dépasse pas $\frac{1}{10}$ de seconde? »

Cette interrogation, qui est l'énoncé d'un doute plutôt que l'exposition d'une opinion arrêtée, ne peut recevoir de réponse que de l'expérience. Je crois que les études précédentes me permettent de la donner.

II. — De l'action des parois dans la détente des gaz.

Nous avons reconnu que la conductibilité du gaz, qui est soumis à l'action de la paroi, est un élément absolument négligeable dans ce phénomène ; la diathermancie du gaz n'est, d'autre part, jamais parfaite, et son influence ne devient sensible que sur un gaz au repos, ou sur un gaz très-dense et peu mobile. Il n'y a donc point lieu de tenir compte de ces éléments, dans l'effet thermique d'une paroi sur un gaz qui se détend rapidement, en moins de $\frac{1}{10}$ de seconde. L'agent efficace du réchauffement du gaz est le contact : l'action est d'autant plus énergique que le mouvement des molécules du fluide est plus intense ; elle croît avec sa mobilité et avec le rapport $\frac{S}{V}$, précédemment défini,

et il ne faut point douter qu'elle ne puisse devenir très-considérable.

L'intérêt pratique de la question ressort des considérations qui précèdent; l'intérêt qu'elle présente au point de vue théorique n'est pas moins grand, car nous touchons à l'une des questions les plus graves de la théorie des gaz.

On a appelé *ligne adiabatique* la courbe qui indique comment la pression d'un gaz qui se détend varie, avec le volume, quand il n'y a ni addition, ni soustraction de chaleur, donc imperméabilité absolue de la paroi.

Laplace et Poisson ont démontré, bien avant l'apparition de la Thermodynamique, que l'équation de cette courbe était de la forme

$$pv^k = \text{const.},$$

k étant le rapport des chaleurs spécifiques du gaz.

Cette formule ne peut être l'objet de vérifications expérimentales directes, car ces parois imperméables, dénuées de conductibilité et de rayonnement, sont évidemment irréalisables. Mais on admet généralement que, si la durée de l'écoulement est extrêmement rapide, le gaz n'éprouve aucune modification sous l'action de la paroi pendant le temps très-court que dure le phénomène.

La formule $Pv^k =$ const. serait dès lors applicable, dans ces conditions de détente instantanée, si toutefois on pouvait négliger l'influence que les vitesses imprimées aux molécules gazeuses exercent sur la loi de détente : c'est ce que nous ferons, car il ne s'agit ici que de la variation de chaleur qui pourrait provenir de la paroi. Cette hypothèse sert de base à la théorie de l'écoulement des gaz, et elle se trouve confirmée par le résultat final, attendu que la formule

$$W^2 = 2gEC(t_1 - t_2),$$

à laquelle on est conduit, représente bien les vitesses observées; mais il serait très-intéressant de connaître dans

quelles limites de durée cette hypothèse est admissible.

Je me propose d'appliquer à la solution de cette question les formules établies ci-dessus dans les cas de détente rapide, et de rechercher quelle élévation de température peut résulter de l'action de la paroi sur un gaz qui se détend très-rapidement dans l'atmosphère. Ce problème intéresse non moins la théorie que la pratique, on vient de le voir.

La courbe de détente dynamique [1] de l'air, se précipitant avec une rapidité extrême hors d'un réservoir dans l'atmosphère, par un large orifice, est bien différente de la courbe de détente statique, dans laquelle un gaz refoule lentement et avec une vitesse uniforme un piston, produisant un travail extérieur, sans changer de masse, sans emporter d'énergie hors de l'enceinte. Dans le premier cas, au contraire, le gaz s'échappe, emportant sa vitesse acquise, dépensant son énergie hors de l'appareil, avec une vitesse variable à tout instant avec l'excès de pression : le phénomène se modifie pour lors, et la théorie renonce à suivre pas à pas le changement d'état. C'est donc par l'expérience qu'il faut rechercher quelle est la loi de succession des pressions dans un gaz qui se détend ainsi brusquement : cette loi connue au moins approximativement, il est possible de diviser le temps total en intervalles suffisamment courts pour que la formule de Poisson $\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}$ soit applicable, et qu'on puisse en déduire la température du gaz à la fin de chacun des intervalles considérés. La loi de la chute de température étant donnée, il est possible d'appliquer la formule que j'ai établie ci-dessus pour le réchauffement de l'air dans le cylindre de 125 millimètres; nous calculerons la vitesse de réchauffement de l'air au bout des inter-

---

[1] Ces expressions de *détente statique* et *dynamique* sont empruntées à M. Regnault, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 895.

valles considérés, et nous pourrons en déduire la variation totale par une intégration.

Telle est la méthode que nous allons suivre, en exposant les détails de l'opération et du calcul.

La loi de la détente a été déterminée au moyen du manomètre à ressort, par le tracé graphique dont il a déjà été question. La pression étant de 1622 millimètres dans le cylindre, de 759 millimètres dans l'atmosphère, la détente a duré $\frac{6}{100}$ de seconde, la chute de pression se faisant suivant la courbe qui est reproduite *Pl. III, fig.* 2; par suite de l'inertie du piston et des frottements de l'appareil, cette courbe ne peut représenter les faits dans leur rigoureuse vérité ; mais, en limitant le phénomène entre les pressions 1555 millimètres et 759 millimètres, l'erreur qui peut en résulter pour le calcul des températures est absolument négligeable.

Les différences de température correspondant aux pressions successives sont consignées au tableau suivant :

Temps.	Pressions.	Différences de température.	Vitesses par seconde.
s	mm	o	
0,00	1555	0,0	0,00
0,01	1390	9,1	1,57
0,02	1141	23,9	5,07
0,03	941	37,2	9,32
0,04	817	46,7	12,74
0,05	759	51,6	14,69

La première partie de la courbe de détente a été négligée, parce qu'elle est altérée, par le fait de la durée appréciable de l'ouverture du robinet. Nous considérons donc en réalité une détente de 1555 à 759 millimètres, dont la durée est de $\frac{5}{100}$ de seconde.

Les vitesses ont été calculées par les formules établies dans la première Partie. Pour éluder la difficulté provenant de ce que les variations de l'exposant de P nous sont in-

connues entre 900 et 1400 millimètres, j'ai remplacé P^{-y}, par sa valeur observée, qui est de 1 pour 900 millimètres, de 0,94 pour 1400 millimètres, et de 0,92 pour 2800, et j'ai admis que cette valeur décroissait d'une manière continue. La formule qui a servi à calculer les vitesses était dès lors

$$v = 1{,}48(0{,}11\,\varepsilon + 0{,}0016\,\varepsilon^2)\,[1 - (P - 900)\,0{,}00012],$$

dans laquelle P doit être exprimé en millimètres.

Ces vitesses figurent au tableau en face des différences de température; elles ont permis aussi la construction d'une courbe des vitesses, en portant les vitesses en ordonnée et les temps en abscisse, courbe dont il suffira de calculer l'aire U, limitée entre deux ordonnées 0 et 0,05 et l'axe des x, pour connaître la variation totale de température sous l'action de la paroi. Ce calcul se fait sans peine par la formule de Thomas Simpson

$$U = \tfrac{1}{3} h [y_0 + 4(y_1 + y_3 + y_5) + 2(y_2 + y_4) + y_6],$$

dans laquelle y_0, y_1,... sont les ordonnées successives de la courbe divisée en six parties égales. Le résultat du calcul a conduit à une valeur de U

$$U = 0{,}36175,$$

ce qui nous indique que la température du gaz s'est élevée de $0^\circ{,}36$ dans l'intervalle de $\frac{5}{100}$ de seconde, sous l'action de la paroi.

Dans un cylindre dont la paroi aurait été moins conductrice, par exemple de carton, cette vitesse eût été encore égale à $0^\circ{,}17$.

Il est dès lors impossible d'observer un changement d'état suivant une ligne *adiabatique*.

La vitesse observée correspond à un réchauffement de $7^\circ{,}2$ par seconde; il suffirait de prolonger la durée de la détente jusqu'à vingt secondes, pour que l'effet de la paroi pût

réparer les pertes de chaleur produites par la dilatation du gaz; on observerait dès lors le changement suivant une ligne *isothermique*.

L'effet de la paroi ne serait pas moins intense sur les gaz aux pressions élevées, et même sur les vapeurs, si la détente vient imprimer aux molécules un mouvement assez rapide, pour que la perte de mobilité du gaz ne diminue pas l'action du contact. C'est le cas des moteurs thermiques, auxquels on donne aujourd'hui des vitesses de piston de 2 mètres par seconde : le rôle de la paroi y serait dès lors considérable, et l'action de contact énergique, sans qu'il soit besoin de recourir, pour l'expliquer, à cette action particulière du contact sur les fluides à saturation.

Ces lois de l'effet thermique des parois pourront être appliquées au calcul et éclairer, ce me semble, certains points obscurs de la théorie des moteurs thermiques.

CONCLUSIONS.

L'effet thermique des parois sur les gaz qu'elle renferme est dû à une double action de *contact* et de *rayonnement*.

L'action de contact est prédominante si la paroi renferme un gaz éloigné de son point de liquéfaction, à une pression de, au plus, 900 millimètres (pour l'air), et si ce gaz est dans un mouvement d'agitation semblable à celui qui accompagne sa détente ou son écoulement d'un réservoir dans un autre.

Dans ces conditions, la vitesse de réchauffement du gaz peut être représentée par une expression de la forme

$$v = m\,(\alpha + \beta\varepsilon)\,\varepsilon\,P^{-0,55}$$

ou

$$v = m'\,\varepsilon^{1,216}\,P^{-0,55},$$

et le temps nécessaire à une variation de température

entre des excès ε_1 et ε_2 est égal à

$$x = \frac{\log \dfrac{\varepsilon_1(\alpha + \beta\varepsilon_2)}{\varepsilon_2(\alpha + \beta\varepsilon_1)}}{m\alpha \log e}$$

Le mouvement artificiel des molécules vient-il à diminuer, ou bien la mobilité des molécules décroît-elle, on observe aussitôt l'action du rayonnement, dans un cylindre de 200 millimètres ; cette action augmente rapidement avec la pression, avec la nature du gaz, et le phénomène se complique, l'effet thermique devenant dès lors fonction d'éléments divers dont j'ai étudié séparément l'influence : ses lois ne peuvent plus être exprimées par une formule simple.

La vitesse de refroidissement est plus grande que la vitesse de réchauffement.

L'effet thermique des parois est considérable dans la détente des gaz, quelle que soit la rapidité de cette détente : un calcul fait pour une durée de $\frac{5}{100}$ de seconde a démontré qu'il est impossible d'observer une ligne adiabatique.

ALCALINITÉ DES CARBONATES ET SILICATES DE MAGNÉSIE LIBRES, MÉLANGÉS OU COMBINÉS ;

Par M. PICHARD.

Alcalinité du monocarbonate de magnésie ($MgO, CO^2, 5HO$).

Le carbonate de magnésie des pharmacies, mélangé à l'eau distillée, offre une réaction alcaline prononcée. On sait, en effet, que ce carbonate $(MgO)^4, (CO^2)^3, 4HO$ est basique. Comme on le prépare ordinairement en précipitant un sel de magnésie, le sulfate ou le chlorure, par le carbonate de

potasse ou de soude, à son alcalinité propre peut s'ajouter celle du réactif, dont il est très-difficile de le dépouiller par des lavages même prolongés.

Nous avons dissous le carbonate des pharmacies dans un excès d'acide chlorhydrique pur, puis nous avons évaporé la solution et calciné le résidu à plusieurs reprises, en l'humectant chaque fois d'eau distillée, jusqu'à ce que le résidu ne perde plus de son poids. Dans cette opération, le carbonate de soude a été transformé en chlorure de sodium, sel parfaitement neutre, et le chlorure de magnésium en magnésie.

Cette magnésie, finement pulvérisée, a été mise en dissolution dans de l'eau distillée chargée d'acide carbonique. La solution a été abandonnée à elle-même dans un cristallisoir. Quinze jours après, on recueillait à la surface du liquide de beaux cristaux hyalins, en prismes hexaédriques de 1 à 2 millimètres de diamètre. Ces cristaux ont une composition bien connue :

$$MgO, CO^2, 5HO.$$

Si on les pulvérise, qu'on les délaye dans une goutte d'eau distillée, on constate, en plongeant dans le mélange la pointe d'un papier rouge de tournesol, une réaction nettement alcaline.

La même réaction est accusée par les petits cristaux rhomboédriques (MgO, CO^2) obtenus en maintenant à 150 degrés dans un bain de paraffine un tube de verre fort, fermé à la lampe par un bout et portant à l'autre extrémité un bouchon poreux pressé par un fil de fer, contenant la dissolution de bicarbonate de magnésie préparée comme il a été indiqué plus haut.

Comme il s'agissait de constater l'alcalinité des cristaux de carbonate, nous avons écarté, pour leur préparation, les procédés dans lesquels entrent les carbonates ou les bicarbonates de soude et de potasse.

Les carbonates de magnésie, regardés comme neutres, par analogie de composition avec d'autres carbonates, sont réellement basiques; en d'autres termes, la magnésie, pas plus que la potasse et la soude, n'est jamais saturée complétement par l'acide carbonique; aussi nous paraît-il préférable d'appeler *monocarbonate* le carbonate MgO, CO^2, dit neutre.

Le monocarbonate de magnésie étant notablement soluble à froid, surtout dans l'eau chargée d'acide carbonique, cette solution doit être alcaline. C'est ce que l'on constate en effet: 1 à 2 décigrammes de monocarbonate de magnésie dans un litre d'eau fournissent une réaction alcaline quand on laisse tremper le papier rouge pendant quelques minutes, et la nuance bleue s'accentue lorsque, après l'avoir retiré du liquide, on le laisse sécher à l'air.

Réactifs propres à montrer le degré d'alcalinité des divers carbonates de magnésie.

Outre le papier de tournesol préalablement rougi par un acide, d'autres réactifs peuvent être employés avantageusement pour apprécier le degré d'alcalinité des divers carbonates de magnésie : ce sont notamment les dissolutions étendues et un peu acides de bichlorure de mercure et de chlorure de cobalt.

Si l'on dépose sur une assiette blanche une goutte de bichlorure de mercure, qu'on y fasse tomber une pincée de carbonate des pharmacies préalablement bien lavé à l'eau bouillante, on remarque, après quelques minutes, une coloration jaune rougeâtre.

Avec une goutte de chlorure de cobalt, la même poudre donne une teinte pourpre violacée.

Le monocarbonate de magnésie ne donne rien avec ces réactifs.

Si l'on chauffe dans un tube fermé par un bout, plongeant dans un bain, le carbonate des pharmacies et le monocarbonate, tous deux préalablement pulvérisés, à 150 degrés, le premier présente les mêmes colorations par les réactifs, mais beaucoup plus rapidement et avec des nuances plus intenses; à 250 degrés, le second offre les mêmes colorations que le carbonate des pharmacies non chauffé.

Enfin, si l'on porte la température au delà de 300 degrés, mais bien avant le rouge sombre, les deux carbonates rougissent immédiatement par le bichlorure de mercure et donnent au chlorure de cobalt une teinte bleue qui passe lentement au vert et y persiste.

Ces deux réactifs permettent d'apprécier le degré d'alcalinité des carbonates de magnésie.

Avec le monocarbonate, pas de changement.

Avec les sous-carbonates, teinte jaune rouge plus ou moins rapide et intense par le bichlorure de mercure.

Teinte pourprée par le chlorure de cobalt.

Avec des traces de magnésie libre, teinte jaune rouge intense et instantanée par le bichlorure de mercure; teinte bleue, puis verte, par le chlorure de cobalt.

Alcalinité du carbonate de magnésie naturel.

Il était intéressant de rechercher si les carbonates de magnésie que l'on rencontre dans la nature, soit libres, soit mélangés, soit combinés, présentaient les mêmes caractères d'alcalinité.

Des cristaux rhomboédriques de carbonate de magnésie pur, de la giobertite de Grèce (Eubée), de la giobertite d'Algérie (gisement de Collo, concession de MM. Terraillon et Morin), ces deux dernières presque exclusivement composées d'hydrocarbonate de magnésie avec 1,50 à 2 pour 100 de silice, réduits en poudre fine, humectés

d'eau distillée, ont bleui instantanément le papier rouge de tournesol, mais n'ont rien présenté avec les chlorures de mercure et de cobalt.

Des cristaux de dolomie (du Tyrol) hyalins, nacrés, à équivalents égaux de carbonates de chaux et de magnésie, ont donné immédiatement une réaction fortement alcaline, rien avec les chlorures.

Au delà de 300 degrés, avant le rouge sombre, tous ces minéraux pulvérisés ont pris instantanément la teinte jaune rouge par le bichlorure de mercure, et la teinte bleue, puis verte, par le chlorure de cobalt.

Moyen rapide de déceler la magnésie dans un calcaire.

Enfin nous avons essayé un grand nombre de calcaires renfermant des proportions variables de carbonate de magnésie depuis $\frac{1}{1000}$ jusqu'à $\frac{180}{1000}$; tous ont présenté la réaction alcaline plus ou moins rapide et intense.

Tout calcaire magnésien a une réaction alcaline, et ce caractère d'alcalinité est un moyen sûr et rapide de déceler la magnésie.

Comme les calcaires réduits en poudre et puis chauffés sont rarement assez peu colorés pour se prêter aux réactions des chlorures de mercure et de cobalt, on ne peut guère compter sur ces réactifs pour y reconnaître la présence de la magnésie.

Cependant, quand un calcaire ne donnera pas une réaction nettement alcaline au papier rouge de tournesol, on chauffera la poudre sur une lame de platine au-dessus d'une lampe à alcool, à une température inférieure au rouge sombre; pour peu qu'il y ait de carbonate de magnésie, la réaction deviendra ensuite nettement alcaline.

Nous avons vérifié que le spath calcaire hyalin, parfaitement pur, pulvérisé, ne donne rien avec nos réactifs, est

neutre au papier de tournesol et stable au-dessous du rouge sombre dans les conditions où nous opérons.

Ainsi la magnésie n'est jamais saturée complétement par l'acide carbonique, et elle garde son caractère alcalin, que le carbonate soit libre, mélangé ou engagé dans une combinaison.

Alcalinité des silicates naturels de magnésie libres, mélangés ou engagés dans une combinaison.

Cette propriété qu'offre la magnésie de ne pouvoir être saturée complétement par l'acide carbonique, acide faible, se manifestera peut-être avec d'autres acides faibles, l'acide silicique, l'acide borique, etc.

Nous n'avons pas expérimenté sur la boracite, mais exclusivement sur les divers silicates de magnésie que nous avons empruntés à la belle collection de silicates de M. Wyrouboff.

Comme on n'a pas encore obtenu dans les laboratoires de silicates de magnésie cristallisés à composition bien définie, nous n'avons opéré que sur des silicates naturels.

Dans tous ces essais, les échantillons ont été porphyrisés dans un mortier d'agate. Il faut se garder d'employer un mortier de porcelaine, dont l'émail renferme souvent un verre artificiel (comme c'était le cas pour celui dont nous nous étions d'abord servi) : or la poudre de verre a une réaction nettement alcaline.

Talc. — Du talc cristallisé en lames à peu près incolores, translucides, finement porphyrisé, a fourni une poudre bien blanche; à l'analyse, on n'a trouvé ni potasse, ni soude, ni chaux, seulement des traces de fer.

Au papier de tournesol, réaction alcaline, intense, rapide.

Par le bichlorure de mercure, légère teinte jaunâtre.

Par le chlorure de cobalt, teinte pourprée.

La chaleur, portée au rouge sombre, n'a pas changé ces caractères.

Diallage. — Lamelles bronzées; poussière gris blanc renfermant :

Chaux................	1,50 pour 100
Protoxyde de fer........	7,10 »

Ni potasse, ni soude.

Au papier de tournesol, alcalinité marquée, rapide.

Par les chlorures, pas de coloration.

Magnésie, écume de mer. — Matière terreuse, de couleur blanc légèrement verdâtre; poussière gris brun; ne renferme ni soude, ni potasse, ni chaux, mais

Alumine..............	1,20 pour 100
Protoxyde de fer.......	1,40

Au papier de tournesol, alcalinité très-prononcée, rapide.

Pas de coloration par les chlorures.

Pyroxène. — Lames prismatiques blanches; poussière blanche ne contenant ni soude ni potasse.

Au papier rouge de tournesol, alcalinité prompte, très-marquée.

Par les chlorures, pas de coloration.

Amphibole (trémolite). — Lames blanchâtres; poussière blanche ne contenant ni soude ni potasse.

Au papier de tournesol, alcalinité prompte, très-marquée.

Par les chlorures, rien.

Amphibole noire (hornblende). — Lamelles noires.

Poussière grise, sans potasse ni soude.

Au papier de tournesol, réaction alcaline, intense, rapide.

Par les chlorures, pas de coloration.

Amiante. — Blanche, soyeuse; poussière blanche, sans potasse ni soude.

Alcalinité très-prononcée, rapide.

Par le bichlorure de mercure, légère teinte jaune.

Par le chlorure de cobalt, teinte pourprée.

Stéatite. — Compacte, onctueuse, blanc roussâtre; poussière gris violacé, ne contenant ni potasse ni soude.

Alcalinité marquée, rapide au tournesol.

Pas de coloration par les chlorures.

Serpentine ordinaire. — Compacte, verte et noire; poussière grise, ne contenant ni soude ni potasse.

Au papier de tournesol, alcalinité prononcée, rapide.

Par les chlorures, rien.

Mica noir. — En lames hexagonales; poussière grisâtre contenant :

Magnésie..............	17,20	pour 100
Potasse..............	9,50	»

Au papier de tournesol, alcalinité très-marquée, prompte.

Par les chlorures, pas de coloration.

Mica blond. — Lamelles hexagonales; poussière blanche contenant :

Magnésie..............	0,30	pour 100
Potasse..............	11,20	»

Avec papier de tournesol, alcalinité peu sensible.

Par les chlorures, rien.

Ardoise. — Ardoise bleue; poussière gris bleuâtre contenant :

Magnésie..............	0,70	pour 100
Potasse..............	4,50	»

Au papier de tournesol, alcalinité faible, lente.

Rien par les chlorures.

Toutes ces substances, qui renferment de la magnésie, ont donné la réaction alcaline plus ou moins marquée et rapide suivant les proportions de cette base.

L'amiante et le talc ont, en outre, offert des colorations par les chlorures de mercure et de cobalt; c'est une particularité que nous essayerons d'expliquer plus tard.

Ainsi la magnésie n'est pas plus saturée par l'acide silicique que par l'acide carbonique.

Neutralité des silicates naturels à base de potasse et de soude.

A cause du caractère alcalin propre aux carbonates de potasse, de soude et de magnésie, il était intéressant de rechercher si la potasse et la soude sont saturées par l'acide silicique.

Nous savons déjà que les silicates artificiels de potasse et de soude, y compris le verre, ont une réaction alcaline.

En est-il de même pour les silicates naturels?

Orthose hyaline. — De l'orthose hyaline, cristallisée, parfaitement pure, n'a pas donné de réaction alcaline au papier de tournesol ni de coloration par les chlorures.

Orthose rosée, opaque. — Cette orthose cristallisée fournit une poussière rosée contenant :

Magnésie............. 0,20 pour 100

Au papier de tournesol, alcalinité très-faible, lente.

Rien par les chlorures.

Albite. — Translucide, cristallisée, sans traces de magnésie; poussière blanche.

Ni alcalinité ni coloration par les chlorures.

Albite laiteuse. — Cristallisée; poussière blanche renfermant un peu de chaux et de magnésie.

Alcalinité très-faible, lente.

Rien avec les chlorures.

Amphigène. — Cristaux hyalins, en trapézoèdres; cassure vitreuse; poudre blanche contenant :

Magnésie............. 0,35 pour 100

Réaction faiblement alcaline, lente.

Par les chlorures, pas de coloration.

Tourmaline. — Cristaux noirs, prismatiques; poussière blanc verdâtre contenant :

Magnésie............. 1,60 pour 100

Alcalinité assez marquée, lente.

Par les chlorures, pas de coloration.

Kaolin. — Kaolin blanc, désagrégé, renfermant des fragments de feldspath hyalin; poussière blanche ne contenant pas traces de magnésie.

Parfaitement neutre au papier de tournesol.

Pas de coloration par les chlorures.

Lave du Vésuve. — Masse violacée empâtant des cristaux d'amphigène; poussière gris violet contenant :

Magnésie............. 0,15 pour 100

Alcalinité à peine sensible au papier de tournesol.

Ainsi les silicates à base de soude et de potasse, quand ils sont parfaitement exempts de magnésie et, ajoutons, de lithine (car des essais que nous avons faits avec la triphane et le mica de lithine nous portent à croire que les silicates de lithine ont aussi une réaction alcaline), sont neutres au papier de tournesol.

Neutralité des silicates de chaux et d'alumine.

Nous avons déjà vu du kaolin renfermant du feldspath hyalin sans traces de magnésie, ayant une neutralité parfaite au papier rouge de tournesol.

Épidote. — Cristaux prismatiques vitreux, couleur vert-bouteille; poussière blanche ne renfermant pas de magnésie.

Alcalinité nulle.

Pas de coloration par les chlorures.

Diaspore (alumine hydratée, produit de décomposition). — Matière terreuse, blanche, peu agrégée ; poussière blanche, sans magnésie, parfaitement neutre.

Disthène. — Lames prismatiques, blanc bleuâtre ; poussière blanche ne renfermant pas de magnésie.

Alcalinité nulle.

Pas de coloration par les chlorures.

Wollastonite. — Matière blanche, fibreuse ; poussière blanche contenant :

Magnésie............. 0,26 pour 100

Alcalinité très-faible, lente.

Édelforsite. — Matière compacte, dure, blanche ; poussière blanche contenant :

Magnésie............. 0,18 pour 100

Alcalinité à peine sensible.

Pas de coloration par les chlorures.

Ainsi, à part la lithine, qui est, du reste, assez rare dans les silicates naturels, la magnésie est bien la base qui leur donne le caractère d'alcalinité.

RÉSUMÉ.

1° Les carbonates de magnésie artificiels ou naturels, libres, mélangés ou combinés, ont une réaction alcaline au papier de tournesol. La proportion de $\frac{1}{1000}$ suffit pour donner cette propriété au mélange ou à la combinaison.

2° Les silicates naturels renfermant de la magnésie ont une réaction alcaline. Il suffit de quelques millièmes de cette base pour leur communiquer cette propriété.

3° Les silicates naturels d'alumine, de potasse, de soude, de chaux, isolés ou associés, sont parfaitement neutres.

LA BARYTE ET LA STRONTIANE.

LEUR EXISTENCE NORMALE DANS TOUTES LES ROCHES CONSTITUTIVES DES TERRAINS PRIMORDIAUX; ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES COMBINAISONS DE BARYTE ET DE STRONTIANE DANS LEURS GISEMENTS ACTUELS; CONSÉQUENCES RELATIVES AUX FILONS MÉTALLIFÈRES A GANGUE DE BARYTE;

Par M. L. DIEULAFAIT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

PREMIÈRE PARTIE.

INTRODUCTION.

Il n'existe pas de corps qui aient plus de rapports entre eux que les combinaisons de la baryte et celles de la strontiane; mais il n'en est pas dont le mode de gisement et l'origine qu'on leur attribue soient plus dissemblables: c'est là un fait qui a frappé tous les observateurs. « La similitude de la baryte et de la strontiane, l'analogie entre les caractères des minéraux compris dans ces deux terres, portent naturellement à penser que leurs gisements doivent être les mêmes; cependant cela n'a pas lieu. » (Dufresnoy, *Traité de Minéralogie*, 2e édit., t. II, p. 279.)

Guidé par certaines idées générales que j'exposerai plus tard, j'ai été amené depuis longtemps à penser que la baryte et la strontiane, dans les gisements où nous les voyons aujourd'hui, étaient des dépôts de seconde main tout à fait accidentels, et que la baryte, en particulier, loin d'être une substance *rare*, d'origine *essentiellement filonienne*, devait, au contraire, exister normalement et en quantités relativement considérables dans toutes les roches dont la réunion constitue la formation primordiale, c'est-à-dire,

en particulier, dans les *granits*, les *syénites*, etc., et dans l'immense ensemble comprenant les *gneiss* et les *micaschistes*. Il devait en être exactement de même de la strontiane.

Étant données comme point de départ les idées que je viens de formuler, mon plan de recherches se trouvait tracé jusque dans ses détails par les faits mêmes qui servent de base à la Géologie et à la Minéralogie des terrains primordiaux, faits qu'il est nécessaire de résumer brièvement ici.

Dans l'ordre d'idées admises généralement par les géologues pour expliquer l'origine de notre Terre, les éléments solidifiés en premier lieu ont nécessairement constitué un premier revêtement qui s'est ensuite accru de dehors en dedans et qui se continue encore à notre époque. Pour toute une école personnifiée en Cordier, ces dépôts ainsi formés par refroidissement comprendraient, en allant de haut en bas, les quatre grandes divisions appelées *talcschistes phylladifères*, *talcschistes cristallifères*, *micaschistes* et enfin *gneiss* à la base. Cet ensemble constitue la *formation primordiale* de Cordier. Le granit situé au-dessous des gneiss serait toujours une roche *éruptive*.

Une autre théorie plus ancienne est celle de Werner. Pour Werner, la partie de notre globe solidifiée la première serait le granit. Les gneiss et tout ce qui constitue la formation primordiale de Cordier seraient des produits de sédiments aqueux, mais formés exclusivement à l'aide des éléments du granit.

Ainsi, ou bien le granit est un gneiss éruptif, ou bien le gneiss a été formé à l'aide des éléments du granit. Dans tous les cas (*et c'est le seul point qui ait besoin ici d'être bien établi*), les granits et les gneiss procèdent directement les uns des autres. Cela étant, il suffisait de chercher quelle était la composition chimique du granit ou du gneiss pour avoir celle de la formation primordiale. Le granit se prêtait beaucoup mieux à cette étude que les autres membres

de la série, parce que les roches simples qui le constituent par leur réunion sont le plus souvent complétement distinctes, et, dans beaucoup de cas, peuvent être mécaniquement isolées à l'état d'individualités sans mélange.

Je ne dirai rien des moyens que j'ai employés pour désagréger et rendre solubles les roches sur lesquelles j'ai expérimenté. Ayant dans mon laboratoire l'excellent four de Schlœsing, j'ai employé exclusivement le carbonate de soude pur et je me suis assuré que 100 grammes (dix fois la quantité employée dans chacune de mes attaques) ne donnaient pas, dans les conditions où j'ai toujours opéré, la moindre trace de baryte ni de strontiane. Toutes mes analyses, exécutées exactement dans les mêmes conditions et sur la même quantité de substance ($2^{gr}, 50$ de la roche), ont été conduites de manière que la chaux, la baryte et la strontiane, si elles existaient, se trouvassent isolées dans un même mélange à l'état de sulfates et d'oxalates.

CHAPITRE I.

ÉLÉMENTS DU GRANIT.

Un granit est constitué par trois éléments, quartz, feldspath et mica, enchevêtrés mutuellement et réunis sans ciment. D'après les recherches de Durocher, ces trois éléments varient pour le granit dans les limites suivantes : quartz, 30-40 pour 100; feldspath, 15-25; mica, 15-50.

Quartz.

Je laisse pour le moment de côté cet élément.

Feldspath.

Les feldspaths sont des silicates doubles; le silicate d'alumine est un élément commun à toutes les espèces ; quant à l'autre, il résulte de l'union de l'acide silicique avec les

cinq protoxydes suivants : potasse, soude, lithine, chaux, magnésie. S'appuyant à la fois sur la nature de la base dans le second silicate, et sur la forme cristalline, les minéralogistes ont divisé le grand groupe de feldspaths en quatre genres (définis par les bases) et ceux-ci en sept espèces :

1° Feldspath à potasse.........	Orthose.
2° Feldspath à soude...........	Albite. Oligoclase.
3° Feldspath à lithine..........	Pelalite. Triphane.
4° Feldspath à chaux...........	Labradorite. Anorthite.

Au point de vue de la quantité, le rôle de chacun de ces quatre genres de feldspaths dans la constitution des terrains primordiaux offre des différences immenses.

Celui dont le rôle est de beaucoup le plus important, qu'on a même considéré longtemps comme presque exclusif, est le feldspath à potasse ou orthose; viennent ensuite l'oligoclase, le labradorite et enfin l'albite. Quant aux trois autres espèces, elles sont relativement tout à fait négligeables.

Orthose. — La roche sur laquelle j'ai d'abord opéré venait de la célèbre localité du Saint-Gothard. Il existe un grand nombre d'analyses de ce feldspath classique. L'une, due à Berthier, ne signale la présence ni de la chaux ni d'aucune base de ce groupe. Cette analyse fut reprise plus tard dans le laboratoire de G. Rose et sous sa direction : on rencontra de la chaux et de la magnésie à l'état de *traces*. J'ai refait à mon tour l'analyse de l'adulaire et j'ai constaté que la quantité de calcaire qu'il renferme s'élève à plus de 1 pour 100.

J'ai porté dans la flamme du brûleur 1 centigramme du précipité calcaire sans aucune adjonction : aussitôt sont

apparus, avec une intensité complète, le spectre de la baryte et celui de la strontiane. Il y avait certainement dans les quelques centigrammes de calcaire extraits de mes $2^{gr},50$ d'orthose assez de baryte pour faire apparaître cent fois, d'une manière absolument brillante, le spectre de ce corps. En se rappelant que le spectre de la baryte est un des moins sensibles, que cette sensibilité est encore fortement diminuée par la présence d'un excès de chaux, ce qui est ici le cas, on aura la certitude que dans l'orthose du Saint-Gothard la baryte entre pour une proportion considérable par rapport à la chaux; c'est, du reste, ce que j'ai directement vérifié.

J'ai examiné cinquante-quatre feldspaths (orthose, oligoclase, albite) empruntés aux principales localités classiques de l'Europe et du Canada : tous m'ont fourni de la baryte et de la strontiane.

La baryte avait déjà été signalée par Mitscherlich dans cinq feldspaths (*Ann. de Poggendorff*, t. CXI, p. 351.) Ce fait important m'avait échappé au moment où j'ai présenté à l'Institut les conclusions du Mémoire actuel.

Oligoclase. — « Ce minéral, dont le nom était à peine connu il y a quelques années, joue maintenant, par son abondance, un rôle de beaucoup supérieur à celui de l'albite. Il entre comme partie constituante dans un grand nombre de granits, de gneiss, et même dans des schistes micacés.... C'est en Suède et en Norvége que ce minéral a été observé pour la première fois. » (DUFRESNOY, *Op. cit.*, t. IV, p. 63.)

J'ai pris naturellement l'oligoclase qui m'a servi de type dans le pays classique pour cette espèce, en Suède (Drokningholm). 1 centigramme du précipité calcaire m'a donné, d'une façon très-brillante, le spectre de la baryte et celui de la strontiane.

J'ai ensuite examiné plusieurs granits à base d'oligoclase provenant des environs de Nantes et de Brest. Les résultats

obtenus ont été exactement les mêmes que pour l'oligoclase de Suède.

Micas.

Les micas, au point de vue minéralogique et au point de vue chimique, constituent un groupe aussi complexe que peu connu. On les divise actuellement en deux classes, les micas alumineux à base de potasse et les micas magnésiens à base d'oxyde de fer; les premiers sont incomparablement les plus répandus : ce sont des silicates d'alumine et de potasse avec des quantités variables, mais toujours relativement assez faibles, de chaux, de lithine et de fluor.

Le mica joue dans la constitution de la croûte solide de notre globe un rôle presque aussi important que le feldspath. En effet, le mica entre dans la composition du granit pour une proportion qui varie de 15 à 50 pour 100 du poids total ; mais, en outre, il continue à figurer pour une part considérable dans les autres divisions de la formation primordiale. Enfin, grâce à la facilité avec laquelle le mica se brise en petites paillettes extrêmement minces, ses débris ont pu flotter dans les eaux, se déposer, être entraînés de nouveau et être ainsi transportés dans toutes les périodes de la formation sédimentaire, jusque dans les alluvions de la période actuelle.

J'ai examiné les micas dans leurs dépôts successifs, depuis les roches où ils sont en place, c'est-à-dire le granit et le gneiss, jusque dans les dépôts modernes.

Les quantités de baryte et de strontiane ont varié dans de grandes proportions. Je reviendrai prochainement sur cette question, mais le point sur lequel nous avons aujourd'hui besoin d'être fixé reste parfaitement établi : la présence normale de la baryte et de la strontiane dans les micas.

Granit entier.

La présence constante de la baryte et de la strontiane en quantité notable dans les deux principaux éléments du granit, pris à l'état isolé, permettait de considérer comme à peu près certain que le granit, examiné en masse, fournirait aussi de la baryte et de la strontiane. Cependant, pour ne rien laisser d'indécis dans une aussi grave question, j'ai fait cet examen.

Granit ancien. — Ce granit, généralement à petit grain, fait partie de la formation primordiale, dont il constitue la base ; il passe par degrés insensibles aux véritables gneiss. J'ai examiné quatre-vingts échantillons de ce granit provenant en particulier des cinq localités suivantes : environs d'Alençon (Orne), Norvége (environs de Christiania), Suède (?), Maladetta (Pyrénées), environs de Nantes. Tous m'ont donné, d'une façon brillante, le spectre de la baryte et celui de la strontiane.

Granit plus récent. — Ce granit, ordinairement à gros grain, est considéré comme une véritable roche éruptive. Il traverse d'une manière incontestable, non-seulement les dépôts du granit ancien, mais plusieurs terrains essentiellement sédimentaires, le silurien et le dévonien en particulier. Au point de vue des idées poursuivies dans ce Mémoire, ce type m'a fourni exactement les mêmes résultats que le granit ancien.

Syénite.

A côté des granits proprement dits, et souvent liée avec eux, existe une roche moins développée que les granits, mais extrêmement importante, à cause du rôle qu'elle a joué dans l'architecture ancienne : c'est la *syénite,* dont le type est en Égypte, aux environs de l'antique Syène, et qui a presque exclusivement été employée à la construction des monuments de l'ancienne Égypte ; c'est, en particulier,

cette variété qui a fourni l'obélisque de la place de la Concorde, à Paris, et la colonne de Pompée.

La syénite est très-développée en dehors de l'Égypte, notamment en France, dans les Vosges; elle est souvent riche en oligoclase. Ce feldspath renfermant en quantités relativement notables de la baryte et de la strontiane, je pouvais espérer retrouver ces deux bases dans la syénite : c'est ce que l'observation a complétement justifié. Je les ai retrouvées dans la colonne de Pompée elle-même et dans tous les échantillons de syénite que j'ai pu examiner, depuis le mont Sinaï jusqu'à la Suède septentrionale.

CHAPITRE II.

GNEISS.

L'immense étage des gneiss m'a donné, comme on devait le prévoir d'après ce qui précède, les mêmes résultats généraux que le granit, et j'ai examiné plus de soixante gneiss provenant de toutes les parties de l'Europe, de l'Amérique du Nord et de l'Afrique septentrionale.

Dans mes recherches actuelles, je n'ai pas dépassé l'horizon des gneiss, ou plutôt je n'ai pas à le dépasser, parce que les éléments fournis par les granits et les gneiss sont complétement suffisants pour justifier les conclusions du Mémoire actuel, tel que je l'ai systématiquement limité.

DEUXIÈME PARTIE.

COMBINAISONS, GISEMENTS ET ASSOCIATIONS DES MINERAIS NATURELS DE BARYTE ET DE STRONTIANE; LEUR ORIGINE.

CHAPITRE PREMIER.

COMBINAISONS.

Un fait de la plus haute importance et qui frappe tout d'abord, c'est que, malgré les différences énormes qui exis-

tent dans les gisements, et surtout les associations des combinaisons naturelles de baryte et de strontiane, ces deux bases ne se rencontrent dans la nature, en quantités notables, que sous deux formes seulement, et, pour les deux bases, ces formes sont identiques : carbonates et sulfates. En outre, le carbonate et le sulfate de baryte renferment toujours de la strontiane; le carbonate et le sulfate de strontiane contiennent toujours de la baryte; enfin les uns et les autres ne sont jamais exempts de chaux. En ne tenant compte que du côté purement chimique, on est donc conduit à attribuer une origine tout à fait du même ordre, sinon identique, à la baryte et à la strontiane.

CHAPITRE II.

GISEMENT.

I. *Baryte.* — Le relevé de tous les points où l'on a signalé la présence du sulfate et du carbonate de baryte conduit à cette conclusion générale : Les gisements de baryte sont toujours en rapport direct, et la plupart du temps absolument matériel, avec le sol primordial. Du reste, sans sortir de France, on connaît des exemples qui, fussent-ils les seuls, permettraient déjà de considérer comme bien probable la généralisation que je viens de rappeler. Ainsi, tout autour du plateau central, les premiers terrains sédimentaires constitués par des éléments enlevés au sol primordial (débris de granit) montrent dans leurs assises de petits et très-nombreux cristaux de sulfate de baryte. C'est là un fait bien établi, pour la Bourgogne en particulier, depuis plus de cinquante ans, par les travaux de Bonnard.

II. *Strontiane.* — On connaît quelques faibles gisements de strontiane dans de véritables filons métallifères, et alors elle est, à ce point de vue, tout à fait comparable à la baryte ; mais son gisement de beaucoup le plus impor-

tant est dans des conditions tout autres : il est dans les terrains salifères de tous les âges. Au point de vue du gisement, la différence est donc aussi grande que possible entre la baryte et la strontiane.

CHAPITRE III.

ASSOCIATION.

I. *Baryte*. — « La baryte sulfatée est une substance essentiellement de filon. Dans le Cumberland, en Angleterre, elle accompagne les filons de plomb ; à Freyberg en Saxe, à Iberg au Hartz, à Pezay en Savoie, elle se trouve dans des circonstances analogues.

» La baryte sulfatée est, parmi les substances qui servent de gangues aux minerais, celle qui peut être considérée comme ayant avec ces minerais le plus de liaison et de rapport de gisement. » (Dufresnoy, *Op. cit.*, t. II, p. 265.)

La baryte carbonatée se rencontre dans les mêmes conditions.

II. *Strontiane*. — Contrairement à ce qui a lieu pour la baryte, la strontiane n'accompagne que rarement les minerais métallifères ; son gisement de beaucoup le plus important est, comme je l'ai dit plus haut, dans les terrains salifères de tous les âges, avec le gypse et le sel gemme. La substance principale qui accompagne la strontiane est le soufre libre. La baryte et la strontiane diffèrent donc aussi complétement au point de vue de l'association qu'au point de vue du gisement.

CHAPITRE IV.

ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES COMBINAISONS NATURELLES DE BARYTE ET DE STRONTIANE.

En admettant que la baryte et la strontiane aient une origine identique, et qu'elles viennent exclusivement des

roches constituant le sol primordial, on est conduit à se demander sous l'influence de quels agents et dans quelles conditions ces deux substances ont pu être extraites, comment elles se sont concentrées en quantités relativement considérables dans des gisements très-rares, comment surtout, avec des propriétés chimiques aussi rapprochées, elles se montrent dans des gisements si complétement différents et avec des associations n'ayant entre elles aucun rapport.

En ne mettant en jeu que les agents ordinaires de la nature, c'est-à-dire ceux qui continuent à exercer leur action sous nos yeux, la baryte et la strontiane n'ont pu être extraites des roches primordiales que par l'eau; d'un autre côté, il ne peut exister que deux combinaisons de baryte et de strontiane solubles dans ces conditions, et, pour ces deux bases, ces combinaisons sont les mêmes : ce sont les carbonates à excès d'acide carbonique et les sulfures, surtout les polysulfures.

I. Carbonates. — En supposant les roches primordiales lentement attaquées par l'eau chargée d'acide carbonique, il se formera du bicarbonate de baryte, de strontiane et de chaux; mais, comme dans les roches primordiales la quantité de chaux surpasse toujours de beaucoup celle des deux autres bases, il en résulte que la baryte et la strontiane, non-seulement ne pourraient se déposer isolément, mais qu'elles seraient toujours associées à un grand excès de chaux. La baryte et la strontiane n'ont donc pas été extraites des roches primordiales à l'état de carbonates.

II. Sulfures. — *Baryte*. Un fait capital d'observation est celui-ci : la baryte, dans ses gisements naturels, est surtout associée à des minerais métallifères *sulfurés*. « C'est surtout avec la galène que la baryte sulfatée présente des relations.... Dans les filons du Hartz, par exemple, les gangues sont le spath calcaire, le quartz et la baryte sulfatée.... Les faits qu'on vient de signaler au Hartz se retrouvent

également dans les mines de plomb du Derbyshire ». (Dufresnoy, *Op. cit.*, t. II, p. 264.)

Les roches primordiales renferment toujours, comme le démontre la première Partie de ce Mémoire, des quantités notables de baryte et de strontiane à côté de la chaux que l'on connaissait déjà ; si, dès lors, on fait agir sur ces roches un dissolvant plus ou moins complexe, mais *sulfurant*, la baryte et la strontiane seront éliminées beaucoup plus vite que la chaux, par cette raison chimique très-élémentaire que le sulfure de baryum et celui de strontium sont notablement solubles, tandis que celui de chaux l'est très-peu. On aura ainsi l'explication aussi simple que naturelle de la première partie du grand fait signalé plus haut, l'extraction de la baryte et de la strontiane des roches primordiales, à l'exclusion plus ou moins complète de la chaux que renferment ces mêmes roches. Quant à la seconde partie du fait général, la séparation de la baryte et de la strontiane, leur répartition et leurs associations si différentes, nous y reviendrons tout à l'heure.

Formation des sulfates et des carbonates. — Quand on abandonne à l'air une dissolution de sulfure de baryum ou de strontium, le liquide, incolore d'abord, jaunit bientôt ; il se forme du carbonate de baryte ou de strontiane qui se dépose, et le soufre éliminé se combine au monosulfure pour constituer un polysulfure ; plus tard, de l'oxygène est fixé, une partie du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, et il se produit dès lors du sulfate de baryte.

Si la dissolution de sulfure de baryum (ou de strontium) soumise aux réactions précédentes est immobile, le précipité définitif sera constitué par un mélange de carbonates et de sulfates ; si au contraire le liquide sulfuré est en mouvement, il se déposera nécessairement *d'abord* du carbonate de baryte exempt ou à peu près de sulfates, et, *plus loin*, du sulfate plus ou moins privé de carbonates.

Ainsi s'explique de la manière la plus simple ce double

fait d'observation que la baryte et la strontiane se montrent dans la nature toujours à l'état de sulfates et de carbonates, et que, pour chacune de ces bases, le sulfate et le carbonate sont le plus souvent séparés.

L'ordre logique des idées exigerait maintenant qu'on fît connaître l'origine et la nature du principe sulfurant dont j'admets l'intervention. C'est une question dont je dois remettre l'exposition à un prochain Mémoire, qui sera consacré à étudier et, j'espère, à résoudre la question encore aujourd'hui si obscure de l'*origine du calcaire ;* mais je m'empresse de faire remarquer que je suis complétement autorisé à considérer l'existence de ce principe comme parfaitement démontrée par ce seul fait que, la plus grande partie des minerais métallifères qui accompagnent la baryte dans ses gisements naturels (galène, blende, pyrite) *sont à l'état de sulfures.*

CHAPITRE V.

ÉTAT NATUREL DES GISEMENTS DE BARYTE ET DE STRONTIANE.

La strontiane et la baryte extraites des roches primordiales et amenées à l'état de sulfates ont été dissoutes par l'eau de mer dans des proportions très-différentes, et cela pour deux raisons : la première et la principale parce que les roches primordiales renferment beaucoup plus de strontiane que de baryte, la seconde parce que le sulfate de strontiane est très-notablement plus soluble que celui de baryte. De ces faits résultent deux conséquence : la première, que le sulfate de baryte restera en grande partie à l'état indissous là où il se sera déposé *tout d'abord* et *associé avec les substances métallifères avec lesquelles il est sorti des roches primordiales,* tandis que le sulfate de strontiane se dissoudra ; la seconde, qu'il existera en dissolution dans les eaux de la mer de la baryte et de la stron-

tiane, cette dernière pour une quantité beaucoup plus considérable que la première. J'ai montré ([1]) que cette conséquence était entièrement vraie pour la strontiane. Je ferai voir très-prochainement qu'elle ne l'est pas moins pour la baryte.

La plus grande partie de la strontiane extraite des roches primordiales, se trouvant en dissolution dans les eaux de la mer à l'état de sulfate, est nécessairement liée avec le sulfate de chaux; elle se déposera donc quand ce dernier se déposera, c'est-à-dire par une évaporation suffisamment prolongée des eaux de la mer. J'ai montré ([2]) que toutes les circonstances prévues dans cet ordre d'idées s'étaient réalisées, et j'en ai tiré un premier argument en faveur de l'origine neptunienne de tous les gypses des terrains sédimentaires. Dans un Mémoire récent ([3]), j'ai montré que les gypses de tous les âges renfermaient, en quantité variable, mais d'une façon constante, des sels ammoniacaux et des matières organiques, les uns et les autres complétement analogues, sinon identiques, aux combinaisons de cet ordre qui se déposent avec les gypses dans les marais salants de la période moderne : second argument en faveur de l'origine neptunienne des gypses. Dans un autre Mémoire qui va paraître incessamment, je fais voir que, conformément à des idées bien anciennes dont M. Chevreul a montré depuis longtemps la grande importance, l'hydrogène sulfuré qui a produit le soufre libre des terrains sédimentaires avait pour origine un sulfure de calcium, et que ce sulfure dérivait du sulfate de chaux réduit par des matières organiques, matières dont j'ai démontré et la constance et l'origine. Enfin, rappelant le fait que j'avais établi précédemment ([4]), l'existence constante du sulfate de strontiane dans les

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1303.

([2]) *Ibid.*

([3]) *Comptes rendus*, 1878, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV.

([4]) *Comptes rendus, loc. cit.*

gypses, je montre que ce sulfate de strontiane, réduit comme le gypse, a été extrait de la masse générale (à cause de sa solubilité relativement considérable), et a été accumulé en proportions notables à l'état plus ou moins pur; je fais voir enfin que, ce sulfure de strontiane subissant, comme il l'avait déjà fait une première fois, l'action de l'acide carbonique et celle de l'oxygène, il se sépare à l'état de carbonate et de sulfate, non-seulement en abandonnant du soufre, comme l'exigent les lois de la Chimie, mais de manière que les cristaux de soufre et de sulfate de strontiane soient complétement associés. Voilà comment il se fait que le sulfate de strontiane se trouve presque toujours dans les terrains à gypse et qu'il est le plus souvent associé à des dépôts de soufre. Mais on voit aussi que, si les gisements de la strontiane diffèrent complétement *aujourd'hui* de ceux de la baryte, cela tient simplement à ce que la strontiane, dans les terrains salifères, en est à sa *deuxième* évolution, tandis que le sulfate de baryte, à cause de sa très-grande insolubilité, en est resté à la *première*. D'où cette conclusion définitive : *Malgré les différences complètes de leurs gisements et de leurs associations, la baryte et la strontiane ont une origine identique : elles proviennent l'une et l'autre des roches qui constituent le sol primordial.*

TROISIÈME PARTIE.

CONSÉQUENCES RELATIVES AUX MINERAIS MÉTALLIFÈRES A GANGUE DE BARYTE; VÉRIFICATIONS GÉOLOGIQUES ET CHIMIQUES.

CHAPITRE PREMIER.

CONSÉQUENCES RELATIVES AUX MINERAIS MÉTALLIFÈRES A GANGUE DE BARYTE.

Un côté extrêmement important de la question étudiée dans ce Mémoire est celui de l'association de la baryte avec

certains minerais métallifères, ou plutôt la conséquence qu'entraîne cette association au point de vue de l'origine de ces minerais eux-mêmes.

En effet, du moment où j'admets pour la baryte l'origine que je viens d'exposer, c'est-à-dire du moment où j'admets qu'elle est extraite exclusivement des roches du sol primordial, à la température ordinaire et par l'action d'un dissolvant dont l'eau est l'élément principal, *sans aucun apport intérieur* par conséquent, il faut absolument admettre aussi que les substances métallifères qui l'accompagnent ont la même origine. J'arrive ainsi à rejeter, au moins pour les minerais barytifères, les idées admises et professées partout sur l'origine des filons. « Le remplissage des filons est en rapport avec les phénomènes intérieurs du globe, et ils se prolongent probablement jusqu'au point où ils peuvent recevoir directement les produits de la masse fondue qui en occupe le centre ou les émanations qui s'en échappent. » (Dufresnoy, *Op. cit.,* t. II.)

En présence de cette contradiction radicale, je demande aux savants une chose, et cette chose n'est pas de l'indulgence; ceux qui, comme je le fais ici, s'attaquent aux théories fondamentales acceptées par toute une époque, n'ont droit à aucune indulgence; aussi ce que je demande, c'est que les savants qui veulent bien tenir compte de mes travaux attendent, pour les juger d'une manière définitive, qu'ils soient complétement publiés. En attendant, je veux dès aujourd'hui leur montrer comment, unissant les résultats de mes recherches géologiques sur le terrain à ceux de mes recherches chimiques de laboratoire, je compte arriver, en contrôlant et en fortifiant les unes par les autres, à rendre ma démonstration complète. Cette démonstration sera faite le jour où sera établie la vérité des deux grandes questions générales suivantes, résumant l'une le côté géologique et l'autre le côté chimique de l'étude actuelle :

1° Les substances métallifères auxquelles la baryte est

associée sont-elles toujours en relation avec les terrains primordiaux ?

2° Les roches des terrains primordiaux (granit, gneiss, etc.), telles qu'elles existent actuellement dans leurs positions normales, renferment-elles des proportions incontestables des métaux dont la baryte est la gangue naturelle ?

Les minerais qui renferment de la baryte dans leurs gangues sont nombreux : je les examinerai tous individuellement dans des études spéciales ; mais il suffira aujourd'hui d'examiner brièvement les trois suivants : *manganèse, plomb, zinc ;* c'est que, en effet, indépendamment de leur importance individuelle, ces trois métaux nous serviront de types dans nos études ultérieures, l'un (manganèse) résumant le type oxyde, l'autre (plomb) le type sulfure, et le troisième (zinc) un type mixte ou plutôt un mélange des deux autres.

CHAPITRE II.

CÔTÉ GÉOLOGIQUE : RAPPORTS AVEC LES ROCHES PRIMORDIALES.

I. *Manganèse.* — « Les minerais de manganèse cristallisés *sont en filons dans les terrains anciens ou dans les terrains de transition....* » A Romanèche, « le mur immédiat est une roche porphyroïde dont la structure est tantôt *cristalline,* tantôt *arénacée,* renfermant des grains ou cristaux de feldspath et de quartz, et même des noyaux de granit disséminés dans une pâte rose ordinairement formée d'une pâte d'argyrolite.... » — « A Saint-Christophe, dans le Cher, le manganèse est entièrement dans l'arkose » (roche formée, on le sait, de débris de granit).... « Dans le département de la Dordogne, il existe plusieurs gisements de manganèse qui se trouvent *dans des conditions analogues.... La plupart* sont *très-rapprochés du*

contact des terrains *anciens*. (DUFRESNOY, *Op. cit.*, t. III, p. 29 et suiv.)

Tous les grands gisements de manganèse sont dans les mêmes conditions que les précédents; ils sont dans les terrains primordiaux (en place ou remaniés) ou dans leurs dépendances immédiates.

II. *Galène*. — « Le plomb sulfuré fournit la plus grande partie du plomb livré à la consommation. » (DUFRESNOY, *Op. cit.*, t. III, p. 219.) « C'est surtout avec la galène que la baryte sulfatée présente des relations prononcées. » (*Id.*, t. II, p. 264.)

« La plupart des filons de plomb sont exploités dans les terrains de *transition*; ceux du Hartz, de l'Erz-Gebirge, de l'Angleterre et de la Bretagne appartiennent à ces formations. » (DUFRESNOY, *Op. cit.*)

Le rapprochement des trois citations précédentes amène naturellement une conclusion en tout conforme à notre donnée fondamentale.

III. *Zinc*. — Le zinc existe dans la nature sous deux états, à l'état de sulfure et à l'état de carbonate.

Le zinc sulfuré, « le plus fréquent de toutes les combinaisons naturelles du zinc, ne constitue que bien rarement des gîtes particuliers. Il est associé avec les minerais de plomb et avec les minerais d'argent.

» Le zinc sulfuré affecte deux gisements différents; il est d'abord répandu avec abondance dans les filons de plomb et dans les filons argentifères (dans le sol primordial, par conséquent).

» Le second gisement de la blende est en relation avec les phénomènes que l'on observe *au contact des terrains anciens* et des terrains secondaires.

» Le zinc carbonaté se trouve dans deux gisements différents : 1° *en filons* dans les terrains *anciens* et de *transition*; 2° en amas ou stockwerks dans des gisements plus modernes.... » — « Le gisement en filons (dans les terrains

anciens) est le plus fréquent. » (Dufresnoy, *Op. cit.*, t. III, p. 124.) Le second gisement existe surtout en Angleterre, en Belgique et en Silésie.

En Angleterre, la calamine, associée généralement à la blende, est dans un calcaire magnésien. En Belgique, elle est dans le terrain anthracifère ; mais « son enveloppe immédiate est une argile jaunâtre *très-micacée* ». (Dufresnoy, *Op. cit.*, t. III, p. 126.) En Silésie, la calamine est en relation avec le muschelkalk ; mais « la matière principale du gîte est une substance argileuse, tantôt extrêmement blanche, tantôt colorée en jaune ou en rouge ; cette argile, nommée *talkstein*, n'est point plastique ; elle ressemble à l'halloysite..., argile que j'ai signalée comme essentielle aux minerais de manganèse et aux minerais de fer qui existent à la séparation des terrains *anciens* et des terrains secondaires. » (Dufresnoy, *Op. cit.*)

Ainsi, malgré les différences que présentent les minerais de zinc, ils se rattachent tous aux terrains anciens, puisque les uns sont dans ces terrains mêmes et que les autres se montrent en amas au milieu de dépôts parfaitement caractérisés, comme provenant du lavage et de la destruction des roches primordiales.

La première question posée plus haut, la question géologique, se trouve donc, on le voit, complétement résolue par l'affirmative. *Les minerais barytifères, et en particulier les minerais de manganèse, de plomb et de zinc* sont toujours ou encaissés dans les terrains primordiaux eux-mêmes, ou en rapport direct avec les produits de leur destruction.

CHAPITRE III.

CÔTÉ CHIMIQUE : PRÉSENCE DES MÉTAUX BARYTIFÈRES DANS LES ROCHES PRIMORDIALES.

Il ne m'a été possible jusqu'à ce jour d'attaquer directement la question que pour le manganèse, mais les tra-

vaux préliminaires que j'ai entrepris me permettent d'annoncer que dans un temps très-rapproché je pourrai faire pour le plomb, le zinc et les autres minerais barytifères ce que j'ai fait pour le manganèse; mes recherches, à ce dernier point de vue, sont même déjà assez avancées pour que je puisse dire dès aujourd'hui que, dans de nombreux cas au moins, les résultats relatifs à ces métaux confirment complétement ceux que m'a fournis le manganèse et que je vais faire connaître.

Manganèse. — 1° A l'heure actuelle, j'ai examiné deux cent vingt-huit échantillons de roches (granit, syénite, gneiss, etc.) appartenant au sol primordial. *Aucune ne s'est montrée exempte de manganèse.* La quantité même a presque toujours été telle, qu'après l'attaque par le carbonate de soude la netteté de la coloration verte de la masse autorisait à ne pas rechercher directement le manganèse, ce que cependant j'ai toujours fait. Ces deux cent vingt-huit résultats positifs, sans une seule exception, conduisent à admettre comme chose infiniment probable que le manganèse fait partie de toutes les roches du sol primordial; dans tous les cas, il fait certainement partie de l'immense majorité de ces roches, ce qui suffit complétement aux exigences de notre conception fondamentale. 2° J'ai recueilli, dans les Maures et l'Esterel (Var), les dépôts abandonnés par les eaux ayant coulé sur les roches primordiales qui constituent ces montagnes : tous ces dépôts renfermaient du manganèse. 3° J'ai recueilli en différents points des massifs précédents, non plus les eaux de lavage extérieures, mais les eaux intérieures, c'est-à-dire les eaux de sources : toutes renferment du manganèse; l'une d'elles même, dont je ferai connaître prochainement l'analyse complète, est une véritable source manganésifère.

Ainsi il demeure expérimentalement acquis que les roches primordiales renferment des quantités notables de manganèse, et qu'elles le cèdent d'une manière perma-

nente aux eaux extérieures et aux eaux intérieures avec lesquelles elles se trouvent en contact.

Les faits précédents apportent un premier argument chimique à l'appui de l'idée que je soutiens sur l'origine des minerais de manganèse; mais, comme je l'ai dit précédemment, le principe dissolvant qui, aux époques anciennes, a agi sur les roches primordiales n'était pas de l'eau ordinaire comme aujourd'hui; c'était, comme on le verra dans un prochain Mémoire, un liquide beaucoup plus énergique, dont l'action, par conséquent, était à la fois plus rapide et plus profonde.

Les résultats qui viennent d'être exposés ne sont pas les seuls que je possède dans l'ordre d'idées abordé aujourd'hui, mais je me suis surtout attaché, dans ce premier Mémoire, à bien mettre en évidence les faits fondamentaux autour desquels viendront se grouper mes recherches ultérieures. Ces faits peuvent être résumés de la façon suivante :

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1. Toutes les roches constituantes du sol primordial renferment de la baryte et de la strontiane en quantités telles, que ces deux substances peuvent être très-facilement reconnues dans *un* gramme de chacune des roches suivantes : 1° *feldspaths* (orthose, oligoclase, albite); 2° *mica* des roches primordiales, soit en place, soit entraîné dans d'autres formations; 3° *gneiss*; 4° *granit véritable* à petit grain; 5° *granit véritable* à gros grain; 6° *syénite*.

2. La baryte et la strontiane ont été extraites des roches primordiales par l'action de l'eau aidée d'un principe sulfurant, dont l'existence est accusée en particulier par ce fait que le sulfate de baryte, dans ses gisements naturels, est presque toujours associé à des minerais *sulfurés* (galène, blende, pyrite, etc.).

3. Les eaux qui agissaient sur le sol primordial étaient

en mouvement dans le plus grand nombre des cas au moins; comme, d'un autre côté, les formations des carbonates et celles des sulfates dérivant du sulfure de baryum ou du sulfure de strontium sont nécessairement successives, ces deux ordres de combinaisons ont dû très-rarement se déposer dans les mêmes lieux. Ainsi s'explique de la manière la plus naturelle ce fait d'observation que, pour la baryte comme pour la strontiane, les combinaisons carbonatées et les combinaisons sulfatées se rencontrent presque toujours dans des gisements différents.

4. Le sulfate de baryte, extrêmement peu soluble, n'a été dissous qu'en proportion minime par les eaux marines; le sulfate de strontiane, bien plus soluble, s'est dissous en quantité notable dans les eaux de mer, comme je l'ai montré dans un précédent Mémoire ([1]).

5. Le sulfate de strontiane et le sulfate de baryte ainsi dissous se sont déposés avec les gypses sous l'influence de l'évaporation spontanée; mais les gypses de tous les âges, comme je l'ai récemment fait voir ([2]), renferment toujours des quantités notables de sels ammoniacaux et de matières organiques. Sous l'action de ces matières, et en vertu de réactions dont M. Chevreul a depuis longtemps signalé toute l'importance, les sulfates de chaux, de baryte et de strontiane ont été réduits et transformés en sulfures; les sulfures de baryum et de strontium, beaucoup plus solubles, se sont séparés, et, la double réaction signalée plus haut s'effectuant de nouveau, il s'est déposé des carbonates et des sulfates de baryte et de strontiane, ces derniers souvent accompagnés de soufre libre et cristallisé. Voilà l'origine et le mode de formation du sulfate et du carbonate de strontiane dans les terrains salifères, dans les

---

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1303.

([2]) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV.

célèbres gisements de la Sicile en particulier. On voit par là que, si les gisements ordinaires de la strontiane diffèrent complétement *aujourd'hui* de ceux de la baryte, cela tient simplement à ce que le sulfate de strontiane dans ses gisements actuels (terrains salifères) en est à sa *deuxième* évolution, tandis que le sulfate de baryte, surtout à cause de sa très-grande insolubilité, en est resté à la *première;* mais la conclusion définitive est que la baryte et la strontiane ont une origine identique, qu'elles proviennent l'une et l'autre des roches primordiales.

6. Une conséquence de la plus haute gravité résulte de ce qui précède. Si la baryte n'a pas l'origine filonienne qu'on lui a attribuée jusqu'ici, si au contraire, comme je l'admets, elle a été exclusivement extraite, molécule à molécule, des roches primordiales, il faut nécessairement admettre aussi que les minerais métallifères auxquels elle sert de gangue ou même qu'elle accompagne ordinairement ont la même origine. Ces minerais sont très-nombreux, et parmi eux il faut mettre au premier rang ceux de manganèse, de plomb et de zinc. J'accepte cette conséquence. Sa démonstration sera faite le jour où sera établie la vérité des deux propositions suivantes, résumant d'une manière générale et complète l'une le côté géologique et l'autre le côté chimique de cette grande question : 1° Les minerais barytifères sont-ils toujours en rapport direct ou au moins évident avec les roches du sol primordial? 2° Les roches primordiales, telles que nous les connaissons dans leurs gisements naturels, renferment-elles en quantités parfaitement reconnaissables les métaux dont les minéraux sont associés dans la nature avec le sulfate ou le carbonate de baryte?

7. La première de ces propositions est complétement vraie pour les combinaisons des métaux que je considère dans ce Mémoire (manganèse, plomb, zinc); la seconde ne l'est pas moins pour celui de ces métaux (manganèse)

que j'ai pu examiner jusqu'ici à ce point de vue, mais j'ai dès aujourd'hui la certitude de pouvoir démontrer très-prochainement qu'elle est tout aussi applicable au plomb et au zinc, et même à plusieurs autres métaux.

DE LA MESURE DU GROSSISSEMENT DANS LES INSTRUMENTS D'OPTIQUE;

Par M. G. GOVI.

Le rapport entre la grandeur de l'image donnée par un instrument d'optique et celle de l'objet dont elle provient est ce qu'on appelle le *grossissement*. Il faut donc, pour le connaître, mesurer l'image et en comparer les dimensions avec celles de l'objet. La comparaison des angles sous-tendus par l'image et par l'objet n'y peut suppléer que dans le cas où tous les deux sont à la même distance par rapport à l'œil de l'observateur. Ainsi entendue, la mesure du *grossissement* peut être obtenue avec précision, et elle est toujours la même pour tous, dans les mêmes circonstances.

Tant qu'il s'agit d'images *réelles*, la chose est toute simple, et il ne saurait y avoir de désaccord sur la manière d'en déduire le *grossissement*; on détermine leurs dimensions linéaires directement, et on les divise par les dimensions homologues de l'objet.

Mais, aussitôt qu'il est question d'images *virtuelles* (et c'est le cas de la plupart des instruments d'optique : lentilles, télescopes, lunettes, microscopes, etc.), on paraît les considérer comme des choses imaginaires, qu'on peut placer n'importe où, et pour la mesure desquelles il faut recourir à des procédés arbitraires et conventionnels.

Or, que les images soient *réelles* ou *virtuelles*, il faut les mesurer là où les place la divergence des rayons qui en émanent; car c'est d'après cette divergence que l'œil s'accommode pour les voir distinctement, et c'est l'accommodation de l'œil qui fixe le lieu de l'objet avec lequel l'image doit être comparée. Les faisceaux de rayons qui entrent dans l'œil et qui déterminent nos sensations sont absolument dans les mêmes conditions, quel que soit l'état, *réel* ou *virtuel*, des points d'où ils divergent, et c'est rendre à plaisir incertaine la mesure des grossissements que de la vouloir déterminer autrement, suivant l'état d'origine des rayons qui nous affectent.

Il n'est donc pas plus permis de mettre où l'on veut les images *virtuelles* que si c'étaient des images *réelles*, car le lieu des unes et des autres est également bien déterminé par les lois de l'Optique. Il n'y a pas d'autre différence entre les deux espèces d'images, si ce n'est que pour les unes la mesure peut en être effectuée directement, tandis que pour les autres il faut l'obtenir par des procédés indirects.

Mais ce qui a contribué le plus à jeter de l'incertitude sur la question des *grossissements*, ç'a été d'y avoir introduit un élément étranger à la science, l'élément *subjectif*, dont il est impossible de connaître et de mesurer l'influence. La sensation de grandeur que nous donnent les objets ou les images est loin de correspondre toujours à leurs dimensions réelles, lors même qu'aucun phénomène optique n'intervient pour changer la direction des rayons qui en émanent. Il suffit, pour s'en convaincre, de demander à plusieurs personnes, à l'insu l'une de l'autre, quelle est la grandeur de l'image d'un même objet inconnu vu par chacune d'elles à travers un instrument d'optique. On est à peu près certain de recevoir autant de réponses différentes qu'on consultera d'observateurs; car, quand on n'a pas de terme de comparaison à côté de l'image, et qu'on ne

peut se faire aucune idée, même approchée, de son éloignement, chacun lui attribue des dimensions différentes, suivant la distance arbitraire à laquelle il la rapporte. C'est ce qui arrive, par exemple, à tout le monde et en dehors de tout instrument, lorsqu'on veut exprimer en unités de mesure la grandeur apparente de la Lune ou du Soleil, dont rien ne nous aide à fixer la distance.

Quand donc il s'agit de la mesure des *grossissements*, il ne doit jamais y être question de ces appréciations *psychologiques* tout à fait individuelles. Le physicien ne cherche pas à savoir combien une image nous paraît grande, mais bien à déterminer quelle est sa véritable grandeur, puisque l'étude scientifique doit avoir pour objet des quantités parfaitement déterminables, et non pas des phénomènes purement subjectifs et indéterminés.

Cependant, lorsqu'on dit qu'en regardant dans un instrument d'optique l'œil compare toujours la grandeur de l'image qu'il y voit à celle de l'objet placé à la *distance de la vision distincte,* on suppose implicitement que l'image observée se trouve à cette même distance (car il ne viendrait à l'esprit de personne de comparer entre elles à la vue deux grandeurs inégalement éloignées); et, de plus, on a recours à un jugement tout à fait *subjectif* qui détermine la grandeur apparente de l'image. Or, en mettant de côté l'élément subjectif, qui ne saurait avoir place dans une recherche scientifique, si l'on peut démontrer que les images *virtuelles* ne sont pas nécessairement et toujours à cette distance arbitraire qu'on a appelée la *distance de la vision distincte,* on aura prouvé du même coup que la supposition sur laquelle on a voulu établir la mesure des *grossissements* est loin d'être exacte.

Un œil bien organisé, grâce à l'accommodation, voit distinctement à toute distance, au delà d'une certaine limite inférieure, qui diffère pour chacun, et qui change avec l'âge et par une foule d'autres circonstances. Il n'y a donc pas,

à proprement parler, de *distance de la vision distincte*, puisqu'il y en a un nombre infini; encore moins y en a-t-il une qui soit commune à tout le monde. Mais, quand même cette *unité de distance visuelle* existerait, il est tout à fait inexact que l'œil voie ou rapporte toutes les images *virtuelles* à cette distance.

Quel que soit l'instrument d'optique employé, l'image *virtuelle* qu'il présente à l'œil peut être toujours assimilée à celle que donnerait une lentille convergente, en mettant devant elle un objet à sa distance focale principale, ou plus près que cette distance. Or, les images *virtuelles* données par une lentille, loin d'être à une distance invariable, se rapprochent ou s'éloignent indéfiniment, suivant que leur objet se rapproche ou s'éloigne de la surface de la lentille pour s'éloigner ou se rapprocher de son foyer. La grandeur de ces images varie aussi avec leur distance, depuis une grandeur *minima* jusqu'à une grandeur infinie.

Si le mécanisme d'accommodation de l'œil était moins prompt, et si nous sentions davantage l'effort qu'il exige, l'œil suffirait peut-être pour apprécier la distance des objets ou des images; mais, quand il ne s'agit pas de points très-rapprochés et tout à fait à la limite de l'accommodation, nous ne nous apercevons guère de l'effort nécessaire à leur vision distincte, et la vue avec un seul œil ne nous suffit plus pour en évaluer l'éloignement. Pour pouvoir donc connaître la distance des images virtuelles, il faut remplacer l'œil par un instrument dans lequel le travail d'accommodation soit plus considérable, et tel qu'on le puisse mesurer. On y parvient par l'emploi d'une petite lunette astronomique à court foyer, dont le tirage est gradué et dont l'oculaire est muni d'un micromètre. Cette lunette à mesurer les distances et les grandeurs, ce *mégamètre* [1],

---

[1] *Voyez* sur le *mégamètre* et sur son emploi pour la mesure des grossissements : *Monitore Toscano*, 20 agosto 1861; *Memorie della R. Acca-*

permet d'assigner avec une exactitude suffisante la distance des images, à moins que cette distance ne soit trop grande par rapport à la sensibilité de l'instrument.

Il est facile de constater avec le *mégamètre* que chaque observateur place l'image *virtuelle* d'un objet à une distance différente, et que le même observateur, appliqué au même instrument, ne la met pas toujours à la même distance. Il est bien entendu qu'il ne s'agit point ici des yeux myopes ou hypermétropes, dont les défauts ne sauraient constituer une règle générale.

Après avoir employé le *mégamètre* pour mesurer la distance des images, on peut se servir de son micromètre oculaire pour en déterminer la grandeur.

Il ne s'agit pour cela que de pointer le *mégamètre* sur une image *virtuelle* vue à travers un instrument d'optique, puis de le tourner vers une échelle divisée, sans rien changer à sa mise au point. La grandeur linéaire de l'image, qui occupait un certain nombre de divisions du micromètre oculaire, sera alors mesurée exactement par la portion de l'échelle divisée qui se trouvera comprise entre les mêmes divisions, et la distance de l'image à l'objectif du *mégamètre* sera égale à la distance de l'échelle à ce même objectif.

Une fois la grandeur linéaire de l'image obtenue, il n'y a plus qu'à la diviser par la dimension homologue de l'objet pour obtenir le *grossissement* réel donné par l'instrument dans les conditions de focalisation dans lesquelles il se trouvait pendant la mesure.

Il a été dit précédemment que l'œil seul ne suffisait pas pour mesurer les distances lorsqu'il n'avait devant lui qu'un seul objet; mais, si on lui présente à la fois deux objets inégalement éloignés (à moins qu'il ne s'agisse de

---

demia delle Scienze di Torino, t. XXIII, p. 455-465; *Nuovo Cimento,* t. XVII, p. 177.

très-grandes distances), l'œil s'aperçoit tout de suite de leur éloignement inégal, parce qu'il ne parvient plus à les voir en même temps avec une égale netteté. Les deux images ont d'ailleurs dans ce cas une parallaxe sensible, et il suffit de déplacer légèrement l'œil pour les voir glisser l'une sur l'autre ou changer d'écartement.

On comprend dès lors que l'œil tout seul et sans *mégamètre* peut servir à mesurer la distance et la grandeur des images *virtuelles*, à la condition toutefois qu'on lui présente, à côté de l'image à étudier, une autre image ou un objet dont la distance et les dimensions soient exactement connues. C'est ce qui a lieu quand on emploie soit la *chambre claire,* soit le procédé de *la double vue,* pour mesurer les *grossissements*. Il faut seulement, dans ces cas, s'assurer par de légers déplacements de l'œil que l'image et la pointe du crayon, ou la règle divisée qui doivent servir à la dessiner ou à la mesurer ne se déplacent pas l'une par rapport à l'autre, ou n'ont point entre elles de parallaxe sensible ([1]).

Quand on a mesuré la grandeur d'une image dans un cas déterminé, soit à l'aide du *mégamètre,* soit par les autres procédés, on peut indiquer avec certitude le *grossissement* donné dans ce cas-là par l'instrument dont on se sert, et l'on peut être sûr que le même grossissement sera retrouvé par tout le monde, pourvu que l'image soit ramenée toujours à la même distance.

([1]) Les variations très-faibles de l'angle sous-tendu par les images virtuelles vues à travers les lentilles oculaires, malgré leurs énormes variations de distance et de grandeur, permettent d'obtenir à la *chambre claire* ou par *la double vue* des mesures assez approchées du *grossissement* pour une distance donnée, lors même qu'on n'a pas éliminé complétement la parallaxe de l'image par rapport au plan sur lequel on la projette. Cela est vrai surtout pour les microscopes à fort grossissement, où les pinceaux lumineux qui sortent de l'oculaire sont excessivement minces et produisent dans l'œil des images également nettes, quel que soit l'état d'accommodation de cet organe. C'est comme si l'on regardait à travers un très-petit trou.

Lorsqu'on connaît le *grossissement* pour une distance donnée de l'image, on en peut tirer celui qui se rapporte à une autre distance quelconque, en admettant que les grossissements sont proportionnels aux distances. Cette proportionnalité n'est pas tout à fait exacte, mais pour des lentilles à court foyer on peut l'employer sans inconvénient. Il serait facile d'ailleurs de mesurer, au besoin, quelques grossissements pour différentes distances de l'image et d'en déduire graphiquement ou par interpolation tous les autres.

L'emploi d'un croisillon de fils d'araignée ou d'un micromètre oculaire, au devant duquel on aurait fixé à demeure un oculaire simple ou composé, rendrait invariable pour tous les observateurs la distance des images *virtuelles* et assignerait, par conséquent, une valeur constante au *grossissement*. Mais un instrument réglé dans de telles conditions ne pourrait plus servir à tous les yeux et serait, par conséquent, d'un usage trop limité.

Il faut donc se résigner à ne plus indiquer de *grossissement* quand on parle de lentilles ou d'instruments à images *virtuelles*, à moins de marquer chaque fois avec précision à quelle distance doit se trouver l'image pour que le *grossissement* ait la valeur qu'on lui assigne.

Chaque lentille ou chaque instrument peut donner en réalité tous les *grossissements* imaginables, à partir d'un certain *minimum*; seulement ces *grossissements* varient de lentille à lentille ou d'instrument à instrument pour une même distance de l'image *virtuelle*. C'est là ce qui caractérise le *pouvoir* de la lentille ou de l'instrument employé, et c'est ce à quoi il faut avoir égard quand on parle de *grossissements* et qu'on veut pouvoir les comparer entre eux.

Il serait même utile de déterminer pour chaque instrument son pouvoir amplifiant quand l'image virtuelle y est à l'*unité* de distance (à 1 mètre ou à 1 décimètre, par

exemple), car on en pourrait déduire ensuite avec facilité tous les autres *grossissements*. Cette *unité*, tout à fait arbitraire et choisie seulement pour la commodité des calculs, serait préférable à celles de 8 pouces, de 8 *inches*, de 25 ou de 30 centimètres, etc., qu'on a employées quelquefois, et par lesquelles on a cru pouvoir représenter une *unité visuelle* qui n'existe pas, et déterminer le jugement relatif à la grandeur des images, qui ne saurait en dépendre.

Reste à chercher maintenant ce qui a pu faire admettre que l'œil rapporte toujours les images *virtuelles* données par les instruments d'optique (celles données par les microscopes surtout) à une distance constante qu'on a désignée sous le nom de *distance de la vision distincte*.

Si l'on considère une lentille convergente, sans épaisseur, et si l'on appelle V la plus petite distance à laquelle l'œil peut encore voir distinctement une image, et F la distance focale principale de la lentille, si l'on nomme β l'angle sous-tendu par l'image d'un certain objet quand cette image est le plus près possible de l'œil et α l'angle qu'elle sous-tend lorsqu'elle en est à une distance infiniment grande, on a entre ces deux angles la relation suivante :

$$\tang \beta = \tang \alpha \left(1 + \frac{F}{V}\right);$$

ce qui montre que β est toujours plus grand que α, mais qu'il en diffère d'autant moins, malgré l'énorme chemin parcouru par l'image depuis la distance V jusqu'à l'infini, que la quantité V est plus grande par rapport à F. Or il est rare qu'on emploie, soit dans les lunettes, soit dans les microscopes, des oculaires dont la distance focale F dépasse 2 ou 3 centimètres ; elle est même ordinairement beaucoup au-dessous de cette valeur. La quantité V, au contraire, qui est très-rarement au-dessous de 10 centimètres (vues *myopes*), se trouve être le plus souvent de 25, de 30 et même de 40 centimètres pour les vues or-

dinaires ou légèrement presbytes. La fraction $\frac{F}{V}$ n'est donc presque jamais plus grande que $\frac{3}{10}$; elle est ordinairement de quelques centièmes à peine, et dans des cas assez fréquents elle ne dépasse pas quelques millièmes. Or un angle visuel très-petit, dont la tangente diffère à peine de quelques millièmes ou de quelques centièmes de la tangente d'un autre angle, ne donne pas à l'œil la sensation d'une variation sensible de grandeur (¹). Il en résulte que, pour l'observateur qui regarde à travers une lentille, la grandeur de l'image ne paraît pas changer, quoique cette image se déplace depuis la distance V jusqu'à l'infini, ou *vice versa,* et que sa grandeur varie dans la même proportion. Comme d'ailleurs la luminosité de chaque point de l'image demeure sensiblement la même à toute distance, que la distinction de ses détails ne change pas, comme il n'y a près d'elle aucun objet auquel on la puisse rapporter pour en reconnaître la distance et la grandeur réelle, et comme le plus souvent (dans le microscope surtout) les pinceaux lumineux qui viennent à l'œil des différents points de cette image sont excessivement minces (ce qui exclut la nécessité de l'accommodation), il en résulte que nous ne pouvons nous faire aucune idée de sa vraie distance et, par conséquent, de sa vraie grandeur. Cette image à peu près invariable nous paraît donc immobile dans l'espace, quoique, en faisant varier la mise au point, elle s'éloigne et grandisse indéfiniment, ou se rapproche et se rapetisse sans cesse.

(¹) Le procédé employé par les astronomes pour la mesure des *grossissements,* et qui consiste à comparer l'angle sous-tendu par l'image vue à travers la lunette avec l'angle que sous-tend dans l'œil l'astre ou l'objet regardé sans instrument, donne de bons résultats, lors même que l'image *virtuelle* n'est pas exactement à la distance à laquelle se trouve l'objet, parce que les variations de l'angle sous-tendu par l'image, où qu'on la mette, sont très-petites, comme on vient de le voir, et ne sauraient par conséquent avoir d'influence dans des mesures de ce genre.

Voilà probablement ce qui a donné lieu à l'idée que l'œil voyait toujours les images *virtuelles* à la même distance, et que cette distance était la plus commode pour la vision, à savoir, celle qu'on avait vaguement désignée sous le nom de *distance de la vision distincte.*

Mais, en réalité, il n'en est rien; l'image va où chaque observateur la pousse, et sa grandeur réelle change, par conséquent, à tout nouveau pointage, sans que l'œil, seul et privé d'autres secours, puisse suffire pour en apprécier les variations.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XV (5e SÉRIE).

PLANCHES.



ERRATA.

Page 129, ligne 13, *au lieu de :* Quand on ne déshydrate pas, on peut avoir un produit au titre de 85, *lisez :* Quand on ne déshydrate pas, on peut avoir un produit bouillant entre 85 et 86 degrés (*voir*, relativement à ce produit, *Annales de Chimie et de Physique*, 4[e] série, t. XXII, p. 251 à 255; 1871).

Page 283, ligne 6, *au lieu de :* Du spectre solaire, *lisez :* Du spectre secondaire.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XV (5[e] SÉRIE).

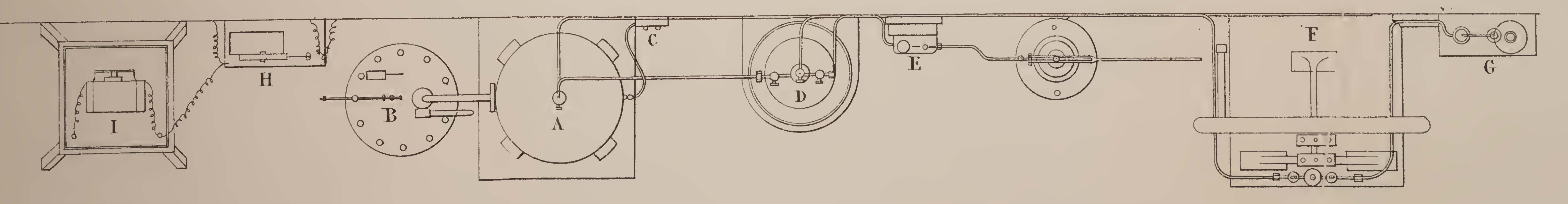
Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

Essai sur l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme, par M. A. Witz

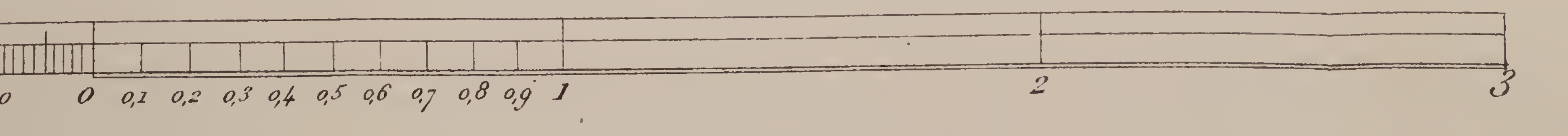
Disposition des appareils.

I H A B C J a b D E F F' G

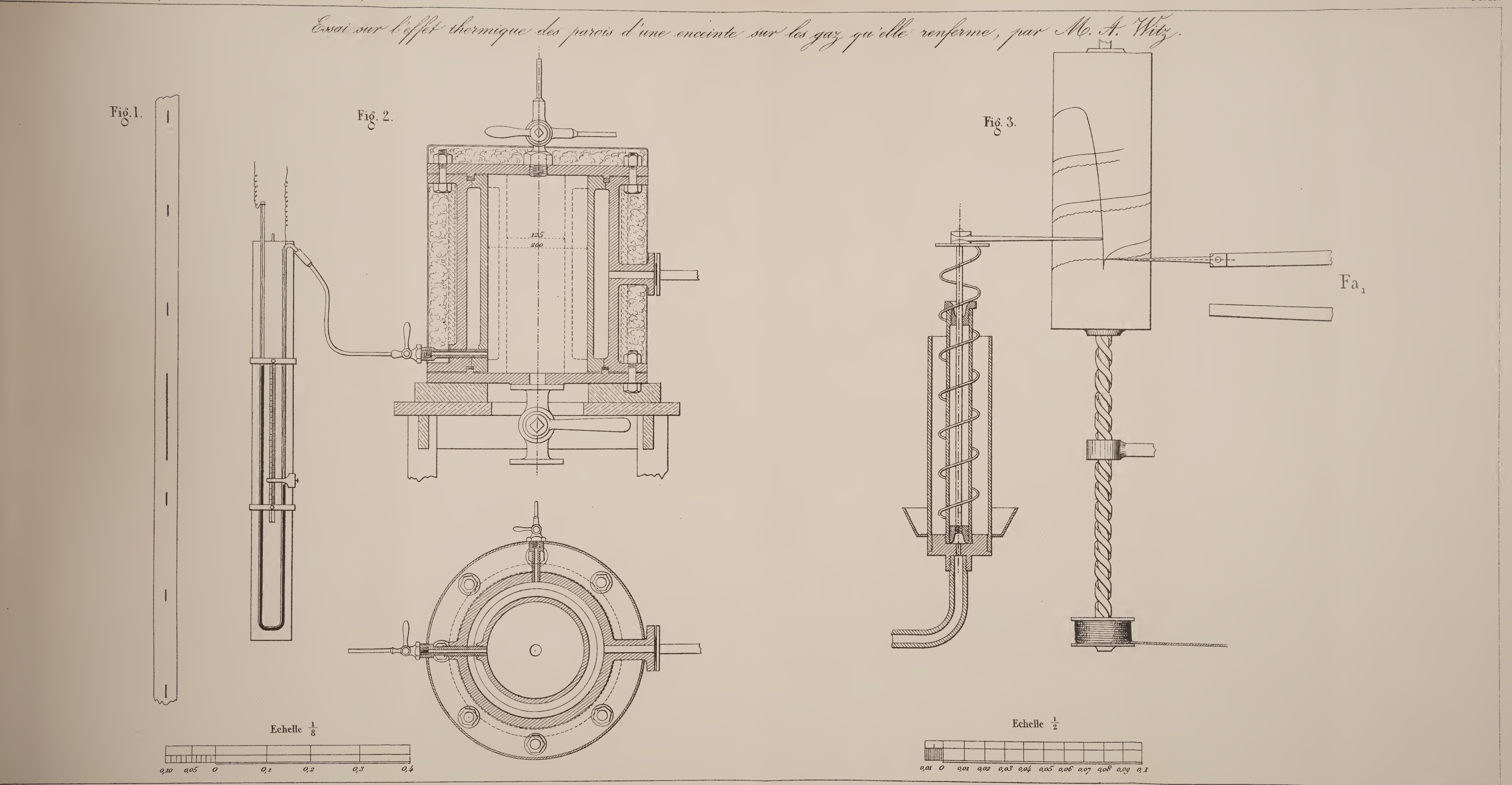
Plan.



Echelle = 40 m/m par mètre.



Essai sur l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme, par M. A. Witz.



Imp. Monrocq, Paris

Essai sur l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme, par M. A. Witz.

Fig. 1 — Effet thermique des parois sur les gaz.

Vitesses

Excès

6 5 4 3 2 1 0,8 0,6 0,4 0,2

0° 1 2 3 4 5° 10° 15° 20° 25° 30° 35° 40°

III Air Cyl. 125 m/m — Réchauffé

II Air Cyl. 125 m/m

I Air Cyl. 200 m/m

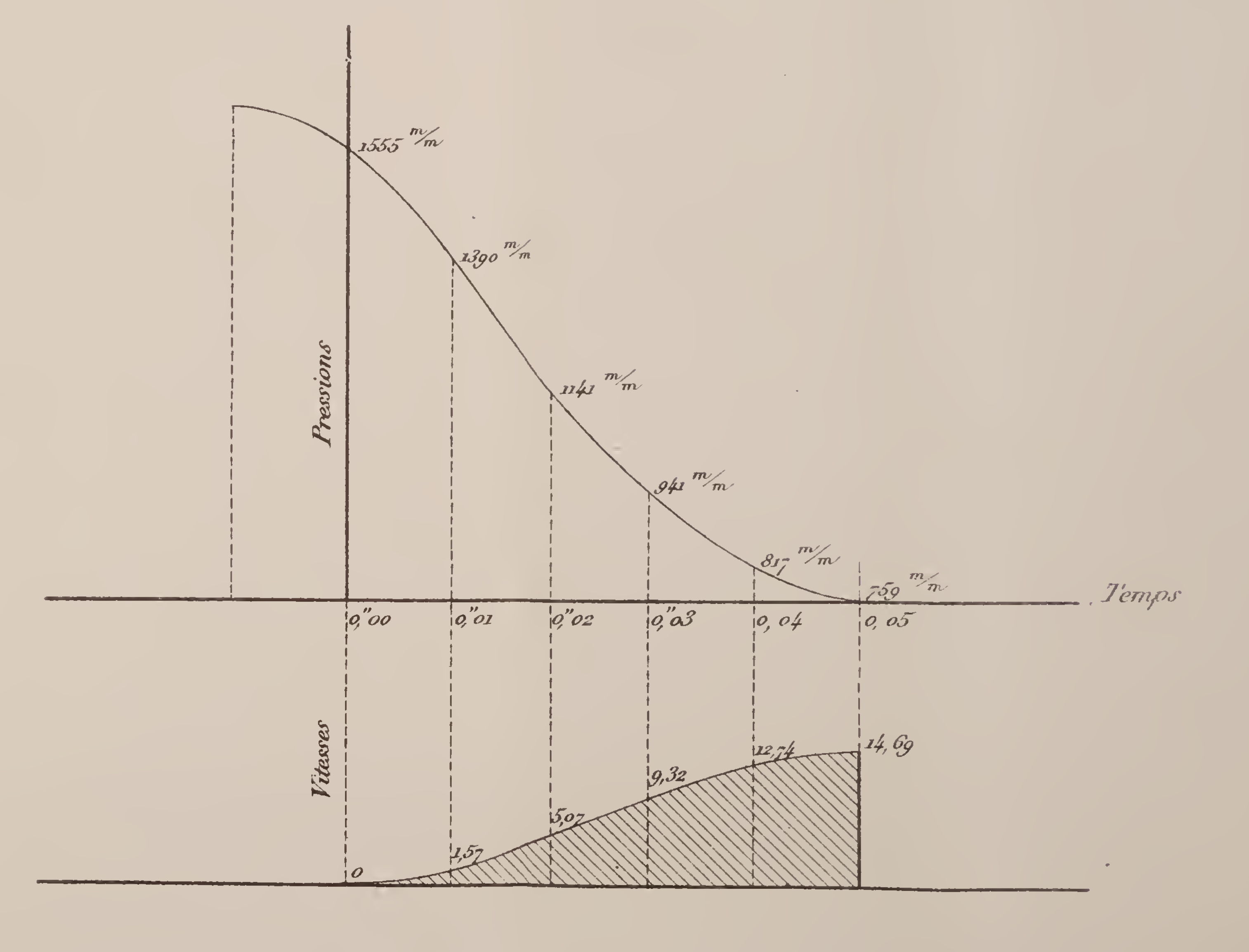
VII Az O Cyl. 200 m/m

IV Air Cyl. 200 m/m Dét. lente

VI SO^2 Cyl. 125 m/m

V SO^2 Cyl. 200 m/m

Fig. 2 — Effet des parois sur la détente de l'air.



Imp. Monrocq, Paris